

**Hochgenaue, FTIR-basierte und metrologische Bestimmung
von Linienstärke, luft- bzw. selbstinduzierter Druckverbreiterung
und Druckverschiebung im 2,26 µm-Band von $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$
für die Atmosphären Diagnostik**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Viktor Werwein
aus Atbasar / Kasachstan

1. Referent:

Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke

2. Referent:

Prof. Dr. Volker Ebert

eingereicht am:

12.12.2016

mündliche Prüfung (Disputation) am:

21.03.2017

Druckjahr 2017

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Seit der Einreichung der Dissertation neu hinzugekommen:

Werwein, V., Brunzendorf, J., Li, G., Serdyukov, A., Werhahn, O. & Ebert, V. High-resolution Fourier transform measurements of line strengths in the 0002-0000 main isotopologue band of nitrous oxide. *Applied Optics* 56: E99-E105 (2017).

Erstautorenschaften:

Werwein, V., Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werhahn, O. & Ebert, V. First measurements of nitrous oxide self-broadening and self-shift coefficients in the 0002-0000 band at 2.26 μm using high resolution Fourier transform spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy* 323: 28-42 (2016).

Koautorenschaften:

Werhahn, O., Brunzendorf, J., Nwaboh, J., Serdyukov, A., Werwein, V. & Ebert, V. Spectral reference line data relevant to remote sensing applications – A review and outline of the EUMETRISPEC project. *SPIE Proceedings* 9242: 92420D (2014).

Werhahn, O., Pogány, A., Nwaboh, J., Werwein, V. & Ebert, V. Spectral reference data of molecules relevant to Earth's atmosphere: impact of European metrology research on atmospheric remote sensing. *SPIE Proceedings* 8890: 889007 (2013).

Tagungsbeiträge

Erstautorenschaften:

Werwein, V., Li, G., Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werhahn, O. & Ebert, V.: Nitrous oxide line positions in the 0002-0000 band at 2.26 μm as test case for high-resolution FTIR-spectrometer stability. (Poster) JT3A.14. *Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis 2016*, Heidelberg (2016).

Werwein, V., Balslev-Clausen, D., Brunzendorf, J., Cadoret, M., Harren, F., Kiseleva, M., Peltola, J., Persijn, S., Petersen, J. C., Rausch, A., Serdyukov, A., Vainio, M., Valkova, M., Werhahn, O., Zondy, J.-J. & Ebert, V.: EUMETRISPEC line data retrieval - examples of N₂O, CO₂ and other molecules. (Vortrag). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Werwein, V., Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werhahn, O. & Ebert, V.: Determination of self- and air-broadening coefficients as well as line strengths in the 2v₃-band of N₂O.

(Poster). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Werwein, V., Li, G., Balslev-Clausen, D., Valkova, M., Brunzendorf, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Petersen, J. C., Werhahn, O. & Ebert, V.: Comparison on spectroscopic N₂O amount of substance fraction assignment by means of FTIR spectroscopy and TDLAS. (Poster). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Werwein, V., Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werhahn, O. & Ebert, V.: Accurate high resolution FTIR measurements of the self- and air-broadening coefficients 2v₃-band of 14N₂16O. (Vortrag) WB06. The 23rd Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bologna (2014).

Werwein, V., Li, G., Balslev-Clausen, D., Valkova, M., Brunzendorf, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Petersen, J. C., Werhahn, O. & Ebert, V.: Validation of the EUMETRISPEC central FTIR-spectroscopy facility: a preliminary metrological intercomparison on N₂O spectroscopy. (Poster) FP 18. The 23rd Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bologna (2014).

Werwein, V., Brunzendorf, J., Serdyukov, A. & Ebert, V.: Accurate measurements of the N₂O self-broadening coefficients for the 2v₃-band around 2.25µm using high resolution FTIR-spectroscopy. (Poster) PII-12. 12th ASA Conference and 13th International HITRAN Conference, Cambridge (2014).

Werwein, V., Brunzendorf, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Werhahn, O. & Ebert, V.: First measurements of N₂O-self-broadening coefficients in the 0001-0000- and 0002-0000-bands. (Poster) L28. High Resolution Molecular Spectroscopy, Budapest (2013).

Werwein, V., Serdyukov, A., Rausch, A., Brunzendorf, J., Werhahn, O. & Ebert, V.: Self-broadening coefficients of N₂O and CO as reference data for atmospheric measurements or industrial gas sensors. (Poster). Innovationsforum Photonik, Goslar (2013).

Werwein, V., Serdyukov, A., Brunzendorf, J., Ott, O., Rausch, A., Werhahn, O. & Ebert, V.: Bestimmung von N₂O-Selbstverbreiterungskoeffizienten im 0001-0000-Band bei 2150-2275 cm⁻¹ mittels hochauflösender FTIR-Spektroskopie. (Vortrag) UP 1.5. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Jena (2013).

Koautorenschaften:

Ebert, V., Brunzendorf, J., Li, G., Serdyukov, A., Werhahn, O. & Werwein, V.: EUMETRISPEC: A Versatile, Metrological, High-resolution Fouriertransform-spectrometer- Infrastructure to Determine Accurate Spectral Data. (Vortrag). Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis 2016, Heidelberg (2016).

Ebert, V., Brunzendorf, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Werwein, V., Werhahn, O. & EUMETRISPEC-Partners: The open EUMETRISPEC Central FT-Spectroscopy Facility. (Vortrag). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Werhahn, O., Buchholz, B., Klein, A., Nwaboh, J., Pogány, A., Brunzendorf, J., Li, G., Rausch, A., Serdyukov, A., Werwein, V. & Ebert, V.: Metrology studies related to spectroscopy. (Vortrag). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werwein, V., Werhahn, O. & Ebert, V.: The central facility IFS125HR FTIR-spectrometer at PTB. (Poster). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Serdyukov, A., Werwein, V., Brunzendorf, J., Werhahn, O. & Ebert, V.: Determination of CO line strengths in the 2-0 band with extensive uncertainty budget analysis. (Poster). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werwein, V., Werhahn, O., & Ebert, V.: CO₂ line strength and self broadening measurements at 2 μ m using high resolution FTIR-spectroscopy. (Poster). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Werhahn, O., Balslev-Clausen, D., Brunzendorf, J., Nwaboh, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Werwein, V., Petersen, J. C., & Ebert, V.: Intercomparison of laser- and FTIR-based CO₂ line data in the 2 μ m combination band. (Poster). 2nd EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Braunschweig (2014).

Werhahn, O., Brunzendorf, J., Nwaboh, J., Pogány, A., Serdyukov, A., Rausch, A., Werwein, V. & Ebert, V.: Spectral reference line data relevant to remote sensing applications – A review and outline of the EUMETRISPEC project. (Vortrag). SPIE Conference on Remote Sensing, Amsterdam (2014).

Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werwein, V., Werhahn, O., & Ebert, V.: FTIR-based CO₂ line strength measurements in the 20012-00001 band near 2 μ m. (Poster) TP36. The 23rd Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bologna (2014).

Werhahn, O., Balslev-Clausen, D., Brunzendorf, J., Nwaboh, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Werwein, V., Petersen, J. C., & Ebert, V.: Intercomparison of laser- and FTIR-based CO₂ line data in the 2 μ m combination band. (Poster) WP05. The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bologna (2014).

Brunzendorf, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Werwein, V., Werhahn, O., & Ebert, V.: Mid infrared and near infrared spectral data of CO₂, CO and CH₄ measured with high resolution FTIR-spectroscopy. (Poster) PI-4. 12th ASA Conference and 13th International HITRAN Conference, Cambridge (2014).

Ebert, V., Brunzendorf, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Werwein, V. & Werhahn, O.: Towards traceable spectral line data - the EUMETRISPEC project. (Vortrag). GEISA, Paris (2014).

Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Rausch, A., Werwein, V., Werhahn, O. & Ebert, V.: CO₂ self broadening and line strength measurements in the 2 μ m region. (Poster) UP 11.10. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (2014).

Serdyukov, A., Rausch, A., Werwein, V., Brunzendorf, J., Werhahn, O. & Ebert, V.: Custom-designed optical measurement cell for temperature-dependent FTIR measurements of spectral line data. (Poster) UP 11.9. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (2014).

Werhahn, O., Pogány, A., Nwaboh, J., Werwein, V. & Ebert, V.: Spectral reference data of molecules relevant to Earth's atmosphere: impact of European metrology research on atmospheric remote sensing. (Vortrag). SPIE Conference on Remote Sensing, Dresden (2013).

Ebert, V., Brunzendorf, J., Rausch, A., Serdyukov, A., Werhahn, O. & Werwein, V.: EUMETRISPEC: Traceable reference line data for spectroscopic sensors. (Poster). 5. Gas-sensor-Workshop des Fraunhofer-Instituts für Physikalische Messtechnik, Freiburg (2013).

Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werhahn, O., Werwein, V., Rausch, A. & Ebert, V.: Towards SI-traceable reference line-by-line spectral data using a modified Bruker IFS125HR spectrometer. (Poster). Proceedings of the EUMETRISPEC workshop held at Wolfenbüttel castle and PTB Braunschweig, PTB-Bericht PTB-CP-8 2013, EUMETRISPEC Stakeholder Workshop on Traceability of Spectral Reference Line Data, Poster 3, Braunschweig (2012).

Brunzendorf, J., Serdyukov, A., Werhahn, O., Werwein, V., Rausch, A. & Ebert, V.: Towards SI-traceable reference line-by-line spectral data using a modified Bruker IFS125HR spectrometer. (Poster). Herbsttagung der Astronomischen Gesellschaft, Hamburg (2012).

Ebert, V., Brunzendorf, J., Ott, O., Rausch, A., Serdyukov, A., Werwein, V., Werhahn, O., Cadoret, M., Petersen, J. C., Zondy, J.-J., Vainio, M., Valkova, M., Persijn, S. & Kiseleva, M.: Introduction of a new project on Traceable Reference Spectral Line Data for environmental monitoring. (Vortrag). The 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prag (2012).

Ebert, V., Brunzendorf, J., Werhahn, O., Serdyukov, A., Rausch, A. & Werwein, V.: EUMETRISPEC: European metrology infrastructure for traceable spectral reference data. (Poster). 11th ASA conference and 12th International HITRAN Conference, Reims (2012).

Für meine Familie

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter in der Arbeitsgruppe Metrologische Molekülspektrometrie an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) im Rahmen des EUMETRISPEC-Projektes und während der darauffolgenden Zeit angefertigt. Das Projekt lief im Zeitraum vom November 2011 bis Oktober 2014 und war Teil vom European Metrology Research Programme (EMRP) der European Association of National Metrology Institutes (EURAMET) unterstützt durch die Europäische Union. Das Ziel von EUMETRISPEC war der Aufbau einer europäischen Infrastruktur zur rückführbaren Bestimmung von spektralen Liniendaten wichtiger Gase der Erdatmosphäre, wie CO_2 , CH_4 , CO und N_2O , auf Basis der höchstauflösenden Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie). Hierzu fand eine Kooperation mit den europäischen nationalen Metrologieinstituten Dansk Fundamental Metrologi (DFM), Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), Conservatoire national des arts et métiers (CNAM), Van Swinden Laboratory (VSL), Slovenský metrologický ústav (SMU) und Mittenkniikan keskus (MIKES) sowie der Radboud University Nijmegen unter Koordination der PTB statt. An dieser Stelle sei deshalb der PTB sowie allen Kooperationspartnern und Förderern des Projektes für die Zusammenarbeit wie auch für die zur Verfügung gestellten Mittel gedankt.

Inhaltsverzeichnis

Vorveröffentlichungen der Dissertation.....	I
Vorwort	VII
Inhaltsverzeichnis.....	IX
Abkürzungen	XIII
Nomenklatur.....	XVII
1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Grundlagen zur Infrarotspektroskopie.....	6
2.1. Infrarot-Spektren	6
2.1.1. Rotationsübergänge	6
2.1.2. Schwingungsübergänge.....	8
2.1.3. Rotationsschwingungsübergänge	10
2.1.4. Infrarot-Spektrum von N ₂ O.....	12
2.2. Absorptionsspektroskopie	14
2.2.1. Lambert-Beer-Gesetz	14
2.2.2. Linienstärke von Spektralübergängen	15
2.2.3. Linienform von Infrarotübergängen	17
2.3. FTIR-Spektroskopie	25
2.3.1. Aufbau und Funktionsprinzip eines FTIR-Spektrometers	26
2.3.2. Instrumenteneffekte.....	28
3. FTIR-Infrastruktur.....	30
3.1. Anforderungen an die Messapparatur	30
3.2. FTIR-Spektrometer Bruker IFS 125HR.....	32
3.3. Kupferzelle.....	35
3.4. White-Zelle	38
3.5. Druckmessketten	41

3.6.	Kalibrierung der Druckmessketten.....	43
3.7.	Temperaturmessketten.....	44
3.8.	Kalibrierung der Temperaturmessketten	46
3.9.	Gashandling-System.....	48
4.	FTIR-Messungen an N ₂ O.....	50
4.1.	Strategie und Planung.....	50
4.1.1.	Allgemeine strategische Überlegungen	50
4.1.2.	Planung der Messreihen	53
4.1.3.	Auswertungsstrategie	57
4.2.	Durchführung und Bedingungen	59
4.2.1.	Verwendete Gasproben	59
4.2.2.	Durchführung der Messreihen.....	59
5.	Datenauswertung.....	63
5.1.	Bestimmung des Probendrucks	63
5.1.1.	Modellierung von Kalibrierdaten der Druckmessketten	64
5.1.2.	Berechnung von metrologisch rückgeführten Druckwerten.....	78
5.1.3.	Berechnung des Probendrucks	82
5.2.	Bestimmung des Stoffmengenanteils von N ₂ O	88
5.3.	Bestimmung der Probentemperatur.....	97
5.3.1.	Modellierung von Kalibrierdaten der Temperaturmessketten.....	98
5.3.2.	Berechnung von korrigierten Temperaturwerten	108
5.3.3.	Berechnung der Probentemperatur.....	109
5.4.	Prozessieren der Spektren	116
6.	Spektrale Linienparameter für N ₂ O.....	120
6.1.	Eigenverbreiterungskoeffizienten.....	120
6.1.1.	Modellierung der gemessenen Spektren.....	120
6.1.2.	Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten	127
6.1.3.	Eigenverbreiterungskoeffizienten und Literaturvergleich	132

6.2.	Eigenverschiebungskoeffizienten.....	138
6.2.1.	Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten	138
6.2.2.	Eigenverschiebungskoeffizienten und Literaturvergleich	141
6.3.	Linienstärken	144
6.3.1.	Modellierung der gemessenen Spektren.....	144
6.3.2.	Bestimmung der Linienstärken	153
6.3.3.	Linienstärken und Literaturvergleich	158
6.4.	Luftverbreiterungskoeffizienten.....	170
6.4.1.	Modellierung der gemessenen Spektren.....	170
6.4.2.	Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten	176
6.4.3.	Luftverbreiterungskoeffizienten und Literaturvergleich	178
6.5.	Luftverschiebungskoeffizienten	182
6.5.1.	Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten.....	182
6.5.2.	Luftverschiebungskoeffizienten und Literaturvergleich	185
6.6.	Vakuumpositionen	188
6.6.1.	Bestimmung der Vakuumpositionen	188
6.6.2.	Vakuumpositionen und Literaturvergleich.....	190
7.	Zusammenfassung.....	197
8.	Ausblick	203
	Anhang	205
	Abbildungsverzeichnis	271
	Tabellenverzeichnis.....	279
	Literaturverzeichnis.....	283
	Danksagung.....	303

Abkürzungen

BIPM	Bureau International des Poids et Mesures (Internationales Büro für Maß und Gewicht)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CNAM	Conservatoire national des arts et métiers
DAkKS	Deutsche Akkreditierungsstelle
DFM	Dansk Fundamental Metrologi
DIN	Deutsches Institut für Normung
DKD	Deutscher Kalibrierdienst
d.h.	das heißt
ECD	Electron capture detector
EN	Europäische Norm
ENVISAT	Enviromental Satellite
etc.	et cetera
EUMETRISPEC	European Metrology Infrastructure for Traceable Spectral Reference Data in Atmospheric Monitoring
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
FWHM	Full width at half maximum (Volle Halbwertsbreite)
GAW	Global Atmosphere Watch
GC	Gaschromatographie
GdR	Geschwindigkeitsabhängigkeit der Relaxationsraten
GEISA	Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques
GLR	Generalisierte lineare Regression
GOSAT	Greenhouse Gases Observing Satellite
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
HITRAN	High Resolution Transmission
HWHM	Half width at half maximum (Halbe Halbwertsbreite)

IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Weltklimarat)
IR	Infrarot
IRMS	Isotope-ratio mass spectrometry (Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie)
ITS-90	International Temperature Scale of 1990 (Internationale Temperaturskala von 1990)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
IUPAP	International Union of Pure and Applied Physics (Internationale Union für reine und angewandte Physik)
ISO	International Organization for Standardization (Internationale Organisation für Normung)
ISO-KF	Kleinflansch-Schnellverbindungen gemäß ISO 2861/1 (DIN 28403)
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
LNE	Laboratoire national de métrologie et d'essais
MIKES	Mittatekniikan keskus
NDACC	Network for the Detection of Atmospheric Composition Change
QCLAS	Quantum cascade laser absorption spectroscopy
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
P/P	Peak/Peak
SI	Système international d'unités (Internationales Einheitensystem)
SMU	Slovenský metrologický ústav
s.	siehe
s. a.	siehe auch
S/R	Signal/Rausch
TCCON	Total Carbon Column Observing Network
TDLAS	Tuneable diode laser absorption spectroscopy
usw.	und so weiter
u. a.	unter anderem
VCR	Vacuum Coupling Radiation fittings

vgl.	vergleiche
VI	Virtual Instrument
VSL	Van Swinden Laboratory
WMO	World Meteorological Organization (Weltorganisation für Meteorologie)
z. B.	zum Beispiel

Nomenklatur

Größen und Symbole

A	Absorbanz
A_L	Linienfläche des Spektralübergangs
A_M	Modelliertes Absorbanzmaximum des Spektralübergangs
$A_{M,E}$	Erwartetes Absorbanzmaximum des Spektralübergangs
B	Rotationskonstante
$B_{S,i}$	Schwingungsmodenspezifische Rotationskonstante
a_0	Achsenabschnitt der angepassten Geraden aus der Modellierung der Kalibrierdaten
a_{01}	Achsenabschnitt der ersten angepassten Geraden aus der Modellierung der Kalibrierdaten
a_{02}	Achsenabschnitt der zweiten angepassten Geraden aus der Modellierung der Kalibrierdaten
a_1	Steigung der angepassten Geraden aus der Modellierung der Kalibrierdaten
a_{11}	Steigung der ersten angepassten Geraden aus der Modellierung der Kalibrierdaten
a_{12}	Steigung der zweiten angepassten Geraden aus der Modellierung der Kalibrierdaten
a_η	Polynomparameter aus der Modellierung der dynamischen Viskosität
B_V	Zweiter Virialkoeffizient des Gases
b_0	Polynomparameter aus der Modellierung der Unsicherheit der Anzeigewerte
b_1	Polynomparameter aus der Modellierung der Unsicherheit der Anzeigewerte
b_2	Polynomparameter aus der Modellierung der Unsicherheit der Anzeigewerte
b_η	Polynomparameter aus der Modellierung der dynamischen Viskosität
C_V	Dritter Virialkoeffizient
$C_{\infty V}$	Symmetriepunktgruppe nach Schönflies
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_η	Polynomparameter aus der Modellierung der dynamischen Viskosität
D	Zentrifugaldehnungskonstante

$D_{S,i}$	Rotationsschwingungsdehnungskonstante
d	Kleinsten Leitungsdurchmesser innerhalb des Temperaturgradienten
dI	Infinitesimale Intensitätsabnahme des Lichtstrahls
dL	Infinitesimale Änderung der vom Lichtstrahl durchlaufenen optischen Weglänge
dv	Infinitesimale Änderung der Wellenzahl
E	Energie des Ausgangszustands
E_R	Rotationsenergie
E_S	Schwingungsenergie
g	Formfunktion des Spektralübergangs
g_D	Formfunktion der Doppler-Verbreiterung
g_L	Formfunktion der Stoßverbreiterung
g_N	Formfunktion der natürlichen Linienverbreiterung
g_V	Voigt-Formfunktion
\hat{H}	Hamilton-Operator
h	Planck-Konstante
\hbar	Reduzierte Planck-Konstante
I	Intensität des Lichtstrahls nach dem Passieren der Probe
I_0	Intensität des Lichtstrahls vor dem Passieren der Probe
I_T	Trägheitsmoment des linearen Kreisels
J	Rotationsquantenzahl des Spektralübergangs
K_E	Korrekturfaktor für thermische Effusion
k	Erweiterungsfaktor zur Standardmessunsicherheit
k_1	Parabelparameter aus der Modellierung von χ^2
k_2	Parabelparameter aus der Modellierung von χ^2
k_3	Parabelparameter aus der Modellierung von χ^2
k_B	Boltzmann-Konstante
$k_{L,R}$	Leckage-Konstanten für das System Kupferzelle-Laborraum
$k_{L,S}$	Leckage-Konstanten für das System Kupferzelle-FTIR-Spektrometer

Kn	Knudsen-Zahl
L	Optische Weglänge der Zelle
L_N	Nominelle optische Weglänge der Zelle
l_i	Bahndrehimpuls um die Molekülachse während der Schwingungsbewegung
\ln	Natürlicher Logarithmus
M	Molmasse
m	Masse
m_i	Individuelle Atommasse
N	Gesamtteilchenzahl
N_A	Avogadro-Konstante
N_{Abs}	Anzahl der Absorber
$N_{\text{I,G}}$	Gesamtzahl der Interferogramme
$N_{\text{S,G}}$	Gesamtzahl der Intensitätsspektren
$N_{\text{S,S}}$	Anzahl selektierter Intensitätsspektren
n	Stoffmenge
$n_{\text{A,I}}$	Flächendichte der Absorbermoleküle im idealen Gas
$n_{\text{A,R}}$	Flächendichte der Absorbermoleküle im realen Gas
n_i	Anzahl der Kalibrierpunkte
n_S	Temperaturkoeffizient der Stoßeffekte
n_V	Volumendichte des Absorbers
p	Charakteristischer Druck der Gasprobe während der FTIR-Messung
p_A	Beliebiger Anzeigewert des Drucksensors
$p_{\text{A},i}$	Anzeigewert des Drucksensors während der Kalibrierung
p_B	Bezugswert des Drucks
p_F	Fülldruck der gesamten Probe
p_K	Bester Schätzwert der Druckmessung
p_{Luft}	Charakteristischer Partialdruck der Luft während der FTIR-Messung

$p_{\text{Luft,F}}$	Charakteristischer Partialdruck der eingeströmten Raumluft während der FTIR-Folgemessung mit dem barometrisch angesetzten Ausgangsgemisch
$p_{\text{Luft,R}}$	Charakteristischer Partialdruck der eingeströmten Raumluft während der FTIR-Messung
p_{M}	Skalenmaximum des Drucksensors
p_{N}	Nomineller Druck während der FTIR-Messung
$p_{\text{N}_2\text{O}}$	Charakteristischer Partialdruck von N_2O während der FTIR-Messung
$p_{\text{N}_2\text{O,F}}$	Fülldruck von N_2O
$p_{\text{O,K}}$	Offset-Wert des Drucksensors während der Kalibrierung
$p_{\text{O,M}}$	Offset-Wert des Drucksensors während der FTIR-Messreihe
$p_{\text{R,M}}$	Raumdruck während der FTIR-Messung
$p_{\text{R},i}$	Referenzwert des Druck-Normalmessgerätes während der Kalibrierung
$p_{\text{S},i}$	Referenzwert des Druck-Normalmessgerätes an der Sensormembran während der Kalibrierung
Q	Partitionssumme
R	Universelle Gaskonstante
S	Linienstärke
T	Charakteristische Temperatur der Gasprobe während der FTIR-Messung
T_0	Referenztemperatur
T_{A}	Beliebiger Anzeigewert des Temperatursensors
$T_{\text{A},i}$	Anzeigewert des Temperatursensors während der Kalibrierung
T_{B}	Bezugswert der Temperatur
$T_{\text{G,K}}$	Gastemperatur während der Kalibrierung des Drucksensors
T_{K}	Bester Schätzwert der Temperaturmessung
T_{M}	Mittelwert über die Temperatur des Drucksensors und die Temperatur des Gasmediums
$T_{\text{R},i}$	Referenzwert des Temperatur-Normalmessgerätes während der Kalibrierung bzw. des Vergleichgerätes während der Vergleichsmessung
$T_{\text{R,K}}$	Raumtemperatur während der Kalibrierung des Drucksensors

$T_{R,M}$	Raumtemperatur während der FTIR-Messung
$T_{R,O}$	Raumtemperatur während der Offset-Bestimmung des Drucksensors
T_S	Temperatur von der Sensor- und Brückenelektronik des Drucksensors
$t_{I,p}$	Zeitintervall der kontinuierlichen Druckaufzeichnung
$t_{I,T}$	Zeitintervall der kontinuierlichen Temperaturoaufzeichnung
t_L	Mittlere Leckage-Dauer
$t_{M,G}$	Gesamtmessdauer der FTIR-Messung
$t_{M,S}$	Dauer des selektierten Abschnitts der FTIR-Messung
Tr	Transmission der Gasprobe
U	Erweiterte Unsicherheit
u	Standardunsicherheit
u_A	Atomare Masseneinheit
V	Volumen
V_I	Volumen des idealen Gases
$V_{M,I}$	Molare Volumen des idealen Gases
$V_{K,R}$	Kritische molare Volumen des realen Gases
$V_{M,R}$	Molare Volumen des realen Gases
\bar{v}	Mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen
v_i	Schwingungsquantenzahl
x_{Abs}	Stoffmengenanteil des Absorbers
x_{N_2O}	Stoffmengenanteil von N_2O
$x_{S,i}$	Schwingungsmodenspezifische Anharmonizitätskonstante
Z	Kompressionsfaktor
Γ_L	Lorentz-Breite (HWHM der Lorentz-Verteilung)
Γ_{Luft}	Anteil an der Lorentz-Breite seitens der Verbreiterung durch Luft
Γ_{N_2O}	Anteil an der Lorentz-Breite seitens der Verbreiterung durch N_2O
γ_D	Doppler-Breite (HWHM der Doppler Verteilung)
γ_{Luft}	Luftverbreiterungskoeffizient

γ_N	Natürliche Breite des Spektralübergangs (HWHM der Lorentz-Verteilung)
γ_{N_2O}	Eigenverbreiterungskoeffizient
Δ	Differenz
$\Delta p/t$	Zeitliche Druckänderung während der FTIR-Messung
Δp_A	Digitale Auflösung der Druckmesskette
Δp_G	Messgenauigkeit des Drucksensors
Δp_K	Gemäß der Modellierung der Kalibrierdaten anzubringende Korrektur
$\Delta p_{K,i}$	Gemäß der Kalibrierung anzubringende Korrektur
$\Delta p_{Luft,R}/t$	Zeitliche Druckänderung seitens der einströmenden Raumluft
Δp_S	Gemäß der Modellierung der Kalibrierdaten anzubringende Korrektur bei signifikantem Einfluss der thermischen Effusion
$\Delta p_{S,i}$	Gemäß der Kalibrierung anzubringende Korrektur bei signifikantem Einfluss der thermischen Effusion
$\Delta p_{T,N}$	Temperaturempfindlichkeit des Nullpunktes des Drucksensors
$\Delta p_{T,V}$	Temperaturempfindlichkeit der Verstärkung des Drucksensors
$\Delta T_{G,S}$	Grenzabweichung des Temperatursensors
$\Delta T_{G,A}$	Messgenauigkeit des Temperaturanzeigergerätes
ΔT_G	Messgenauigkeit der Temperaturmesskette
ΔT_{Off}	Mittlerer Offset zwischen den besten Schätzwerten der Temperatursensoren
ΔT_K	Gemäß der Modellierung der Kalibrierdaten anzubringende Korrektur
$\Delta T_{K,i}$	Gemäß der Kalibrierung anzubringende Korrektur
Δx	Maximale Weglängendifferenz
Δ_v	Positionsverschiebung des Spektralübergangs
$\Delta_{v,Luft}$	Anteil an der Positionsverschiebung seitens der Luft
Δ_{v,N_2O}	Anteil an der Positionsverschiebung seitens von N_2O
δ_{Luft}	Luftverschiebungskoeffizient
δ_{N_2O}	Eigenverschiebungskoeffizient
η	Modellierte dynamische Viskosität

η_L	Literaturwerte für die dynamische Viskosität
ϑ	Temperatur des Mediums in Grad Celsius
$\bar{\lambda}$	Mittlere freie Weglänge der Gasteilchen
μ	Arithmetischer Mittelwert
μ_i	Individueller arithmetischer Mittelwert
ν	Wellenzahl
ν_0	Linienposition des Spektralübergangs
$\nu_{0,V}$	Vakuumposition des Spektralübergangs
$\nu_{0,\text{Luft}}$	Linienposition des Spektralübergangs seitens der Verschiebung durch Luft
$\nu_{S,i}$	Schwingungswellenzahl
π	Kreiszahl
ρ_K	Kritische Dichte des realen Gases
σ	Standardabweichung
σ_A	Absorptionsquerschnitt
σ_G	Globale Standardabweichung des Residuums
σ_i	Individuelle Standardabweichung
σ_L	Lokale Standardabweichung des Residuums
χ^2	Gewichtete Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum
ψ_R	Wellenfunktion der Molekülrotation
$\omega_{S,i}$	Harmonische Eigenfrequenz der Normalmode
∇_i^2	Laplace-Operator
\mathbb{N}_0	Menge der natürlichen Zahlen einschließlich Null
\in	Element von

Einheiten

atm	Physikalische Atmosphäre
cm	Zentimeter

h	Stunde
hPa	Hektopascal
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
MHz	Megahert
m	Meter
min	Minute
mm	Millimeter
mol	Mol
mon	Monat
mrad	Millirad
nm	Nanometer
p.d.u.	Procedure defined unit
s	Sekunde
Torr	Torr
y	Jahr
μm	Mikrometer
Ω	Ohm
°C	Grad Celsius

Chemische Symbole

Ar	Argon
CaF ₂	Calciumfluorid
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
H ₂ O	Wasserdampf
HeNe	Helium-Neon

I ₂	Iod
InGaAs	Indiumgalliumarsenid
KBr	Kaliumbromid
N ₂	Stickstoff
NH ₃	Ammoniak
N ₂ O	Distickstoffoxid
NO _x	Stickoxide
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
Pt	Platin

1. Einleitung und Zielsetzung

Distickstoffmonoxid (N_2O), auch unter dem Trivialnamen Lachgas bekannt, ist ein wichtiges Spurengas der Erdatmosphäre. Seine größte natürliche Quelle hat das Gas als Zwischenstufe bei der Nitrifikation von Ammonium-Verbindungen zu Nitraten durch aerobe und der Denitrifikation von Nitraten zu Stickstoff bzw. Stickoxiden (NO_x) durch anaerobe Bakterien in Böden und Gewässern [1–6]. Zu seinen natürlichen Senken gehören die Photolyse durch ultraviolettes Licht mit einem Anteil von ca. 90 % am Gesamtabbau und die Reaktion mit elektronisch angeregten Sauerstoffatomen (ca. 10 %) [1–15]. Beide Prozesse finden in der Stratosphäre statt und resultieren in einer, gemäß den neuesten Daten geschätzten, durchschnittlichen Lebensdauer eines Moleküls in der Erdatmosphäre von etwa 131 Jahren [16–24], wobei die Aufstiegszeit von der Troposphäre in die Stratosphäre etwa 3 Jahre beträgt [22].

Dieser natürliche Kreislauf wird jedoch durch einen zunehmend hohen Anteil von aktuell etwa 30 % bis 45 % anthropogener Emission [24,25] des Gases gestört: Hierzu tragen die Abwasseraufbereitung, Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen, Industrieprozesse wie die Salpetersäure- und Nylon-Produktion, Viehzucht sowie die Verwendung von stickstoffhaltigen Düngemitteln beim Ackerbau bei [20–45]. Mit einem Gesamtanteil von etwa 80 % stellt der Einsatz von Düngemitteln zur Lebensmittelerzeugung hierbei die größte anthropogene N_2O -Quelle dar, wie N_2O -Isotopen-Signaturen belegen [3,4,32,37,43]. Die anthropogen verursachten Ausstöße haben, besonders in den letzten Jahrzehnten, signifikant zugenommen und resultierten in einer seit Beginn der Industrialisierung gestiegenen N_2O -Konzentration in der Erdatmosphäre von ca. 270 ppb auf ca. 324 ppb (2011), d.h. einem historischen Gesamtanstieg von etwa 20 % [20–24,46–64]. Die Zunahme während der letzten zwei bis drei Jahrzehnte beträgt hierbei 0,2 % bis 0,3 % pro Jahr. Die über den gleichen Zeitraum registrierte jährliche Zunahme des prominenten Treibhausgases CO_2 beträgt zum Vergleich ca. 0,4 %.

Vor diesem Hintergrund spielt die Luftverschmutzung durch N_2O aus mehreren Gründen eine sehr wichtige Rolle: Zum einen ist N_2O ein bedeutendes Treibhausgas und trägt signifikant zu der vom Menschen verursachten Erderwärmung bei [20–24]. Sein Anteil am trockenen Treibhauseffekt beträgt dabei rund 6 %. Dies ist der drittgrößte Beitrag nach CO_2 und CH_4 wie auch einer der Gründe, weshalb N_2O bereits im Kyoto-Protokoll [65] erfasst wurde. Dieser Beitrag kommt, trotz der relativ geringen Atmosphärenkonzentration von N_2O , durch dessen starke Absorption von Infrarot-Licht zustande. Laut einer Schätzung des Weltklimarats (IPCC) beträgt dessen Treibhauspotential im Hinblick auf einen Zeithorizont von 100 Jahren sogar das 298-fache des Treibhauspotentials von CO_2 [23], welches die langfristige Brisanz dieses Gases für die Klimaerwärmung unterstreicht. Ein weiterer Grund für die Bedeutung anthropogener N_2O -Emissionen liegt in der Atmosphärenchemie begründet, weil das Spurengas die Hauptquelle von stratosphärischen NO_x darstellt, welche dort zum

katalytischen Abbau von O_3 führen [66,67]. Da Halogenkohlenwasserstoffe diesbezüglich, aufgrund ihrer Regulierung im Montreal-Protokoll [68], mittelfristig an Bedeutung verlieren, ist N_2O die anthropogene Emission mit dem größten Ozonzerstörungspotential im 21. Jahrhundert [69].

Trotz dieser Schlüsselrolle sind die Quellen wie auch die Senken von N_2O und damit dessen globaler Kreislauf bis dato nur mäßig verstanden [27–31]. Die Ursache hierfür liegt vor allem in dessen relativ geringen atmosphärischen Flüssen, welche zusätzlich lokalen Unterschieden sowie saisonalen Schwankungen von bis zu 2 ppb [45] unterliegen [20–24]. In Anbetracht dessen besteht ein erhöhter Forschungsbedarf hinsichtlich einer möglichst genauen Quantifizierung des globalen N_2O -Budgets. Als Zielausgabe hierfür empfiehlt die Global Atmosphere Watch (GAW) der Weltorganisation für Meteorologie (WMO) Messungen des N_2O -Anteils mit einer Standardunsicherheit von 0,1 ppb [45]. Solche geringen Auflösungen wurden bisher jedoch nur in Einzelfällen [70–72] berichtet, wobei diese aus metrologischer Sicht in Frage zu stellen sind.

Das bisher am weitesten verbreitete Messverfahren zur Bestimmung des Anteils von N_2O an der Erdatmosphäre stellt die Gaschromatographie (GC) dar [70], wie sie z. B. in den Referenzen [2–4,13,30,31] verwendet wurde. Ihre Vorteile sind die relativ niedrigen Kosten [70,73], die Möglichkeit automatisierter Feldmessungen bis hin zu einigen Jahren [70,74–76] sowie die Vergleichbarkeit zu einer großen Anzahl bereits durchgeführter Studien [70,74,77–79]. Dem stehen jedoch sowohl die störende Wirkung von H_2O und CO_2 wie auch von O_2 (bei ECD-Detektoren) als auch die Zerstörung der Probe, welches die Möglichkeit einer erneuten Analyse verwehrt, als wesentliche Nachteile gegenüber [70,73,80]. Außerdem bedarf die Sicherstellung der hohen Messgenauigkeit einer sehr häufigen Vermessung von Referenzstandards, laut Empfehlungen mindestens alle drei bis vier Proben [70]. Die häufig angewandte Kopplung der GC an die Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) [2–4,11–13,30,44] ermöglicht zwar zusätzlich eine Unterscheidung von Isotopologen unterschiedlicher Molekülmasse, vermag Isotopomere jedoch nicht direkt voneinander zu trennen, bedarf aufwendiger Probenvorbereitung und ist, ebenso wie die GC, probenzerstörend [12]. Erwähnenswert ist weiterhin noch der vereinzelte Einsatz amperometrischer Techniken [70,81–83]. Diese sind kostengünstig [70,84] und verhältnismäßig einfach im Aufbau, gleichzeitig allerdings temperaturempfindlich, zeigen Störungen bei Anwesenheit von NO [70,85] sowie eine Langzeitdrift des Sensors [70,86] und sind ebenfalls destruktiv.

Eine Alternative zu den genannten Messverfahren bieten optische Analysetechniken, welche sich im Falle von N_2O hauptsächlich [70,87] aus der FTIR-Spektroskopie [5–7,33,88–91] und der Laser-Spektroskopie (TDLAS [92–98], QCLAS [99–105], usw.) zusammensetzen. Diese erfordern zwar eine aufwendige Datenanalyse, bieten jedoch die Möglichkeit einer kontinuierlichen direkten Beobachtung der Erdatmosphäre und weisen vor allem eine Isotopologspezifität wie auch eine Isotopomerspezifität auf [12], d.h. sie vereinen den Vorteil der Kopplung der IRMS an die GC in einem

einzigsten direkten Messverfahren und übertreffen diese sogar. Außerdem ist der Kalibrierbedarf generell geringer als bei der GC [70,106]. Bei speziellen metrologisch entsprechend charakterisierten Laser-Spektrometern ist die Messung sogar kalibrationsfrei [107–112], welches einen erheblichen Vorteil gegenüber der GC mit sich bringt.

Ihren Einsatz finden die diversen optischen Techniken neben individuellen lokalen Bodenmessungen sowohl auf zahlreichen Plattformen wie Flugzeugen [94,95,113], Ballons [7] und Satelliten (ENVISAT [114–116], AURA [117], GOSAT [118], usw.) als auch in bodenstationären Dauereinrichtungen [119–122] im Rahmen der Fernerkundung der Erdatmosphäre. Darunter zählen das Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC) [123–125] und das Total Carbon Column Observing Network (TCCON) [126,127] zu den bedeutendsten Fernerkundungseinrichtungen. Beide sind weltweite Netzwerke von Bodenmessstationen, ausgerüstet mit Bruker IFS120 bzw. IFS 125 FTIR-Spektrometern. Mit deren Hilfe zeichnen sie von der Erdatmosphäre transmittierte Spektren des Sonnenlichts im mittleren (NDACC) bzw. nahen Infrarot-Bereich (TCCON) auf und bestimmen daraus vertikal gemittelte Konzentrationen bzw. vertikale Konzentrationsprofile wichtiger Atmosphärenbestandteile wie CO_2 , CH_4 , H_2O , O_3 und eben N_2O [119–122,128–142]. Hierzu werden in einem für jede Spezies charakteristischen Absorptionsfenster synthetische Spektren an die gemessenen Atmosphärenspektren nach der Methode der kleinsten Quadrate angepasst und daraus die Konzentration des Gases ermittelt. Das synthetische Spektrum wird hierbei als Überlagerung individueller Absorptionsprofile der im Speziesfenster auftretenden Rotationsschwingungsübergänge mithilfe von Referenzdaten berechnet. Zur Beschreibung der individuellen Form der Spektrallinien wird das Voigt-Profil, welches einer Faltung einer Gauß- mit einer Lorentz-Formfunktion entspricht, verwendet [127]. Das Voigt-Profil eines Spektralübergangs ist durch spezifische Linienparameter charakterisiert, welche seine Form eindeutig beschreiben. Hierzu zählen u. a. die Linienstärke sowie die matrixabhängigen Stoßverbreiterungs- und Stoßverschiebungskoeffizienten. Die Linienstärke beschreibt in diesem Zusammenhang die Fläche der Spektrallinie in Abhängigkeit der beiden Zustandsgrößen Druck und Temperatur, der Stoßverbreiterungskoeffizient den druckabhängigen Lorentz-Anteil ihrer Breite und der Stoßverschiebungskoeffizient die druckabhängige Verschiebung ihrer Position im Spektrum. Die beschriebene Auswertungsmethode bedarf daher der Kenntnis der genannten Linienparameter, woraus sich gleichzeitig eine direkte Abhängigkeit ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit von den benutzten Liniendaten ableitet. Als Quellen für spektrale Referenzdaten finden überwiegend die renommierten Datenbanken HITRAN [143] und GEISA [144], welche eine Zusammenstellung unterschiedlicher Laborstudien darstellen, Verwendung.

Zur Quantifizierung von N_2O führt TCCON Messungen der $00^0_2-00^0_0$ -Bande des häufigsten Isotopologes $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ im Spektralbereich von $4376,65\text{ cm}^{-1}$ bis $4414,35\text{ cm}^{-1}$ (P-Zweig) und $4418,00\text{ cm}^{-1}$ bis $4441,60\text{ cm}^{-1}$ (R-Zweig) durch [145]. Das TCCON-Fenster ist auswahlbedingt außerhalb der starken Absorptionsbanden von H_2O und CO_2 gelegen. Als Referenzdaten für die TCCON-Messungen dienen die in HITRAN2008 [146] hinterlegten Voigt-Profil-Parameter [145], welche im Übrigen mit

denen in der neusten Version der Datenbank HITRAN2012 [143] identisch sind. Diese basieren auf mehreren FTIR-Studien von Toth im Zeitraum von 1993 bis 2000 [147–149]: Während die Linienstärken und die Luft-Stoßparameter direkten Messungen [148,150] in der 00^0_2 - 00^0_0 -Bande entstammen, resultieren die Stoßverbreiterungskoeffizienten in reinem N_2O einer Interpolation über mehrere Rotationsschwingungsübergänge, welche die 00^0_2 - 00^0_0 -Bande nicht miteinschließen [147], und sind somit experimentell nicht untersucht. In HITRAN [143] sind außerdem nicht direkt die Ergebnisse von Toth [147–149], sondern Eigen- und Luftverbreiterungskoeffizienten aus einem polynomiellen Fit 3.Grades an seine Daten implementiert. Für die genannten Linienparameter ist in der Datenbank eine Unsicherheitsspanne von 2 % bis 5 % gelistet [146], welches nicht zuletzt der Spektralauflösung von $0,011\text{ cm}^{-1}$, mit der die Parameter gemessen wurden, sowie dem Fehlen von Vergleichsstudien geschuldet ist. Eigenverschiebungskoeffizienten wurden im TCCON-Fenster bisher nur für vier Übergänge bestimmt [151] und werden in HITRAN gar nicht gelistet.

Eine Analyse der genannten HITRAN-Referenzstudien zeigt das Fehlen einer Basis für zwei aus metrologischer Sicht sehr wichtige Aspekte auf: Dies sind zum einen die Vergleichbarkeit der Messbedingungen wie Druck und Temperatur der Gasprobe sowie der für die Bestimmung von Linienstärken wichtigen optischen Absorptionslänge und zum zweiten die Vergleichbarkeit der Messunsicherheitsangaben. Hinsichtlich der Unsicherheiten lässt sich sogar feststellen, dass darin nicht nur die Beschreibung der Bestimmungsmethode [147,149,150], sondern auch die Angabe der Unsicherheit der Linienparameter [147] zum Teil fehlen. Die Konsequenzen hiervon können systematische Abweichungen in den bestimmten Linienparametern und eine damit einhergehende Missinterpretation der TCCON-Messungen sein. Die Fehleinschätzungen können sich auf die Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der N_2O -Konzentration und auf das Verständnis von dessen globalem Kreislauf übertragen, welches wiederum die Zuverlässigkeit der Prognosen zur künftigen Entwicklung der Erdatmosphäre negativ beeinflusst.

Um die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der N_2O -Überwachung über Jahrzehnte hinweg sicherzustellen, empfiehlt sich daher eine Bestimmung der N_2O -Referenzdaten unter metrologischer Rückführung [152] der genannten Messgrößen auf das Internationale Einheitensystem (SI) [153,154]. Außerdem bedarf die Sicherstellung der Vergleichbarkeit von dazugehörigen Messunsicherheiten einer standardisierten Methode ihrer Ermittlung. Aus metrologischer Sicht empfiehlt sich eine Bestimmung gemäß dem Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) [155,156], welcher ein allgemein anerkanntes Verfahren zur Charakterisierung der Güte eines Messergebnisses beschreibt und u. a. in Zusammenarbeit vom Internationalen Büro für Maß und Gewicht (BIPM), der Internationalen Organisation für Normung (ISO), der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) sowie der Internationalen Union für reine und angewandte Physik (IUPAP) ausgearbeitet wurde.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb die Generierung eines neuen Datensatzes von Voigt-Modell basierten Linienparametern für die 00^02 - 00^00 -Bande des $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ -Hauptisotopols mittels der höchstauflösenden FTIR-Spektroskopie unter metrologischer Rückführung der Zustandsparameter Druck und Temperatur wie auch der Absorptionsweglänge auf die SI-Basiseinheiten sowie einem detaillierten Unsicherheitsbudget gemäß dem GUM. Die einzelnen damit verbundenen Aufgaben lassen sich wie folgt formulieren:

- Einsatz und Charakterisierung eines höchstauflösenden FTIR-Systems zur Generierung von spektralen Linienparametern.
- Konzeption und Aufbau eines Systems zur Handhabung von Gasen.
- Adaption von geeigneten optischen Gaszellen an die FTIR-Infrastruktur und Ausstattung mit geeigneter Sensorik für Druck- und Temperaturmessung.
- Metrologische Rückführung der Zustandsgrößen Druck und Temperatur sowie der Absorptionsweglänge durch Kalibrierung der Sensoren gegen bzw. Vermessung der Zellen mit rückgeführte(n) Normalmessgeräte(n).
- Bestimmung von Voigt-Linienparametern für die HITRAN-Referenztemperatur von 296 K durch direkte Messungen in der 00^02 - 00^00 -Bande von $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$. Dies schließt folgende Linienparameter mit ein:
 - Linienstärken
 - Verbreiterungskoeffizienten in reinem N_2O und Luft
 - Verschiebungskoeffizienten in reinem N_2O und Luft
- Erstellung eines metrologisch definierten Unsicherheitsbudgets in Anlehnung an den GUM [155,156].
- Senkung der bisherigen Unsicherheiten von 2 % bis 5 % in HITRAN bzw. der überwiegend im einstelligen Prozentbereich liegenden Werte für Linienstärken und Stoßverbreiterungskoeffizienten in den HITRAN-Referenzdaten [147–150].

Zur systematischen Generierung von Referenzdaten wurde in dieser Arbeit die höchstauflösende FTIR-Spektroskopie mit dem Bruker IFS 125HR der Linienparameterbestimmung mithilfe von Laser-Aufbauten, welche gewöhnlich eine um ein bis zwei Größenordnungen höhere Frequenzauflösung und ein besseres Signal/Rausch (S/R)-Verhältnis als FTIR-Spektrometer bieten, vorgezogen. Der Grund für diese Entscheidung war die weitaus größere spektrale Bandbreite des IFS 125HR, mit welcher sich nicht nur das TCCON-Fenster, sondern auch das ganze Infrarot-Spektrum (IR-Spektrum) simultan abdecken lässt. Der Einsatz des IFS 125HR bot außerdem eine bessere Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die TCCON-Messungen, weil das Fernerkundungsnetzwerk Spektrometer von demselben Modelltyp zur Bestimmung der N_2O -Konzentration einsetzt.

2. Grundlagen zur Infrarotspektroskopie

Das vorliegende Kapitel soll dem Leser die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen zur IR-Spektroskopie vermitteln. Hierzu wird in Abschnitt 2.1 Basiswissen für das Verständnis des Zustandekommens und Aussehens von IR-Spektren von Molekülen wie auch ihrer Interpretation in Form von semi-klassischen Modellen erklärt. In dem Zusammenhang werden die beiden Phänomene der Molekülrotation und Molekülschwingung aus Gründen der Übersicht zunächst getrennt behandelt und anschließend die Folgen ihres gemeinsamen Auftretens zusammen mit der Struktur von IR-Spektren erläutert. Im Anschluss daran wird das Rotationsschwingungsspektrum von N_2O vorgestellt.

IR-Spektren werden, wie auch in der vorliegenden Arbeit, gewöhnlich in Absorption gemessen. In Abschnitt 2.2 werden deshalb grundlegende Kenntnisse zur Absorptionsspektroskopie vermittelt. Dies sind zum einen das Lambert-Beer-Gesetz und zum anderen Modelle zur Beschreibung der Linienform von Rotationsschwingungsübergängen einschließlich der damit einhergehenden charakteristischen Linienparameter. Beides ist für die Auswertung und Interpretation der in dieser Arbeit gemessenen IR-Spektren von besonderer Relevanz.

Abschließend wird in Abschnitt 2.3 die FT-Spektroskopie als die am weitesten verbreitete Technik zur Messung von Rotationsschwingungsspektren vorgestellt. Darin wird das Funktionsprinzip von FTIR-Spektrometern erläutert und auf die zu berücksichtigenden Instrumenteneffekte eingegangen.

2.1. Infrarot-Spektren

Als Grundlage zur semi-klassischen Beschreibung der Rotation und Schwingung von Molekülen dient die Born-Oppenheimer-Näherung [157]. Ihr liegt die Annahme zugrunde, dass sich die Kerne aufgrund ihrer größeren Trägheit weitaus langsamer bewegen als die Elektronen. Diese Näherung erlaubt es, die Bewegung der Elektronen von dem Translationsterm der Kerne in der Schrödinger-Gleichung des Moleküls unter Vernachlässigung der Spin-Freiheitsgrade zu separieren und getrennt voneinander zu behandeln.

2.1.1. Rotationsübergänge

Die einfachste Näherung zur Beschreibung der Molekülrotation ist das Modell des starren Rotators. Dieses beschreibt die einzelnen Atome als punktförmige, harte Kugeln, welche durch masselose, starre Bindungen miteinander verbunden sind. Ihre Rechtfertigung findet die Näherung in der Tatsache, dass Moleküle wesentlich langsamer (> 1000 -fach) rotieren als sie schwingen. Die Bindungslängen im rotierenden Molekül entsprechen folglich in etwa dem zeitlichen Mittel über die Schwingungsbewegung. Ein dreiatomiger linearer Kreisel, zu denen auch das N_2O -Molekül gehört, kann

dann mithilfe der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung, wie sie in Gleichung (1) formuliert ist, beschrieben werden [158].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \cdot \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \cdot \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_3} \cdot \nabla_3^2 \right) \cdot \psi_R = E_R \cdot \psi_R \quad (1)$$

In diesem Fall entspricht der Hamilton-Operator \hat{H} dem quantenmechanischen Analogon des klassischen Operators für Rotationsenergie und setzt sich aus insgesamt drei einzelnen Operatoren $-\hbar^2/2m_i \cdot \nabla_i^2$ zusammen, welche die Rotationsenergie der jeweiligen Atome beschreiben. In dem Zusammenhang steht \hbar für die reduzierte Planck-Konstante, m_i und ∇_i^2 für die Masse des jeweiligen Atoms bzw. für den dazugehörigen Laplace-Operator (Quadrat des Nabla-Operators), ψ_R für die Wellenfunktion der Molekülrotation und E_R für die Rotationsenergie. Aufgrund der Starrheit der Bindungen wie auch der angenommenen Abwesenheit von Kraftfeldern um das Molekül sowie sonstigen Quellen potentieller Energie fällt der entsprechende Term im Hamilton-Operator weg. Durch Lösen der inhomogenen Differentialgleichung 2.Ordnung lässt sich ein Ausdruck für die Eigenwerte der Rotationsenergie erhalten, wobei die Randbedingungen zur Quantisierung der Observablen führen, weil nur diskrete Wellenfunktionen diese erfüllen. Gleichung (2) definiert die Rotationsenergie linearer Kreisel beliebiger Atomzahl.

$$E_R(J) = h \cdot c \cdot B \cdot J \cdot (J + 1) \quad (2)$$

Darin sind h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, B die Rotationskonstante und J die Rotationsquantenzahl, welche Werte aus der Menge der natürlichen Zahlen einschließlich Null ($J \in \mathbb{N}_0$) annehmen kann. Die Rotationskonstante B hat die Einheit einer Wellenzahl und ist über Gleichung (3) definiert.

$$B = \frac{\hbar}{4 \cdot \pi \cdot c \cdot I_T} \quad (3)$$

Die Größe I_T steht hierbei für das Trägheitsmoment des linearen Kreisels und π für die Kreiszahl. Aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung folgt auch, dass jedes Rotationsniveau $(2J + 1)$ -fach entartet ist, weil zu jedem Eigenwert von E_R die genannte Anzahl unterschiedlicher Eigenfunktionen ψ_R existiert.

Aus der Symmetrie der am Rotationsübergang beteiligten Eigenfunktionen (Symmetrien der Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands) lassen sich mithilfe der zeitabhängigen Störungstheorie Auswahlregeln für reine Rotationsübergänge unter Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung ableiten [158]. Die allgemeine Auswahlregel verlangt, dass das Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweisen muss. Der Impulserhaltungssatz führt außerdem zur speziellen Auswahlregel, wonach sich die Rotationsquantenzahl um eine ganze Zahl ändern muss ($\Delta J =$

± 1). Hieraus lässt sich ableiten, dass der Linienabstand zweier Rotationsübergänge im Wellenzahl-spektrum $2B$ beträgt. Die Intensität der Übergänge ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments und wird maßgeblich von der thermischen Besetzung der Rotationszustände – bei Raumtemperatur reicht die thermische Energie zur Besetzung vieler Zustände aus – beeinflusst. Letztere durchläuft mit steigendem J ein Maximum, das sich aus der Boltzmann-Verteilung und dem mit J zunehmenden Entartungsgrad der Zustände ergibt. Demzufolge durchlaufen auch die Linien mit steigendem J ein Intensitätsmaximum. Ein weiterer Einflussfaktor auf die Linienintensität ist außerdem die Differenz der Besetzungszahlen [159].

Das Modell des starren Rotators liefert zwar eine gute erste Näherung zur Beschreibung von Rotationsspektren, vernachlässigt jedoch die Zentrifugaldehnung der Kernabstände während der Rotation, welche umso größer ausfällt, je stärker das Molekül rotiert. Die zunehmende Dehnung bewirkt ihrerseits ein zunehmendes Trägheitsmoment des Moleküls und somit eine relative Verschiebung der Energie der Rotationsniveaus gegenüber dem starren Rotator. Dies ist auch der Grund, weshalb die Linienabstände im realen Rotationsspektrum nicht äquidistant $2B$ sind, sondern mit steigendem J etwas abnehmen. Der Tatsache wird dadurch Rechnung getragen, indem der Ausdruck für E_R um weitere Terme ergänzt wird. Wird von einer elastischen Bindung, d.h. einer harmonischen Auslenkung der Atome ausgegangen, so wird zu Gleichung (2) ein zusätzlicher Term 2. Ordnung, welcher die sogenannte Zentrifugaldehnungskonstante D beinhaltet, hinzugefügt. Gleichung (4) gibt die entsprechende Definition der Rotationsenergie wieder.

$$E_R(J) = h \cdot c \cdot B \cdot J \cdot (J + 1) - h \cdot c \cdot D \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 \quad (4)$$

Für Rotationsabsorptionsspektren, die im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur gemessen werden, trifft die Annahme einer harmonischen Auslenkung, wie sie in Abschnitt 2.1.2 näher erläutert wird, in guter Näherung zu, weil die thermische Energie der Moleküle gemäß der Boltzmann-Verteilung nur zur überwiegenden Besetzung der Grundzustände der unterschiedlichen Schwingungsmoden ausreicht. Bei Rotationsübergängen aus energetisch höher liegenden Schwingungszuständen sind auf der rechten Seite von Gleichung (4) auch Terme höherer Ordnung (Potenzreihenentwicklung) zu berücksichtigen.

2.1.2. Schwingungsübergänge

Der Umstand, dass Molekülschwingungen auf einer weitaus kürzeren Zeitskala ablaufen als Rotationen (s. Abschnitt 2.1.1) und das Molekül deshalb im Verlaufe einer Schwingungsperiode nur geringfügig rotiert, ermöglicht es auch die Schwingung in erster Näherung separat zu betrachten. Die Schwingungsenergie eines dreiatomigen linearen Oszillators kann beim Heranziehen des klassischen Modells harmonischer Schwingung von Massenpunkten als Summe der potentiellen Energie aller

Normalschwingungen des Moleküls beschrieben werden [158]. Die Anzahl der irreduziblen Schwingungsfreiheitsgrade beträgt in dem Fall vier. Aus Gründen ihrer Komplexität wird auf die Definition der dazugehörigen Schrödinger-Gleichung an dieser Stelle verzichtet. Stattdessen wird für eine tiefergehende theoretische Behandlung der Schwingung mehratomiger Moleküle, wie auch von weiteren theoretischen Aspekten von Rotationsschwingungsübergängen, auf die weiterführende Literatur [158–160] verwiesen. Die Lösung der angesprochenen Eigenwertgleichung ergibt für die gesamte Schwingungsenergie des Moleküls E_S den Ausdruck in Gleichung (5).

$$E_S(v_i) = \hbar \cdot \left[\sum_{i=1}^4 \omega_{S,i} \cdot \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (5)$$

Aus ihren Randbedingungen folgt auch die Quantisierung der Energie von Schwingungszuständen, welche durch die jeweilige Schwingungsquantenzahl v_i für die einzelnen Normalmoden bestimmt wird. Die Quantenzahlen können Werte aus der Menge der natürlichen Zahlen einschließlich Null ($v_i \in \mathbb{N}_0$) annehmen. Der Abstand der einzelnen Schwingungsniveaus einer bestimmten Normalmode beträgt konstant $\hbar\omega_{S,i}$ mit $\omega_{S,i} = 2\pi\hbar c\nu_{S,i}$, wobei $\omega_{S,i}$ die harmonische Eigenfrequenz der Normalmode und $\nu_{S,i}$ ihre Schwingungswellenzahl (Übergang im Wellenzahlspektrum) darstellen. Die beiden Größen hängen von der Festigkeit der Bindung und der effektiven Schwingungsmasse ab. Hieraus ergibt sich für jede der Schwingungsmoden jeweils nur eine einzige Spektrallinie. Die Definition von E_S zeigt außerdem, dass das Molekül eine Nullpunktsenergie besitzt, welche aus der Heisenberg'schen Unschärferelation folgt.

Die allgemeine Auswahlregel für optische Schwingungsübergänge verlangt eine Änderung des Dipolmoments des Moleküls während der Normalschwingung. Die spezielle Auswahlregel besagt, dass sich die Schwingungsquantenzahl um eine ganze Zahl ändern muss ($\Delta v_i = \pm 1$). Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge ist hierbei dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments proportional. Die Folge davon ist, dass die verschiedenen Normalmoden, je nach Symmetrie der involvierten Eigenfunktionen der Schwingung, mit unterschiedlicher Intensität im Spektrum auftreten. Bei Raumtemperatur lassen sich, wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, größtenteils Absorptionsübergänge aus dem Grundzustand beobachten.

Das oben beschriebene Modell harmonischer Oszillation reicht nur zur Approximation der energetisch tiefsten Schwingungsübergänge, weil mit einer größeren Auslenkung der Atome, d.h. mit steigender Schwingungsquantenzahl, die Inelastizität (Schwächung) der Bindungen und damit die Anharmonizität der Schwingungsbewegung zunimmt. Hierdurch strebt die potentielle Energie der Atomkerne mit wachsendem Abstand einem Grenzwert zu, oberhalb welchem das Molekül dissoziiert. Die Schwingungsniveaus rücken hierdurch mit steigendem v_i näher zusammen. Da die Abstände nicht mehr äquidistant sind, erscheinen im Spektrum zu jeder Normalmode auch mehrere Linien. Ebenso verliert die spezielle Auswahlregel zum Teil ihre Gültigkeit. Demnach sind auch

Übergänge mit $\Delta v_i = \pm 2, \pm 3, \dots$ in abnehmender Intensitätsreihenfolge schwach erlaubt, welches zu Obertönen bei etwas kleineren Wellenzahlen als $2\nu_{S,i}$, $3\nu_{S,i}$, usw. im Spektrum führt. Die Schwingungsenergie eines anharmonischen Oszillators kann empirisch mithilfe einer Potenzreihenentwicklung beschrieben werden. Diese kann oft in guter Näherung nach dem zweiten Reihenglied, wie es in Gleichung (6) definiert ist, abgebrochen werden. Je nach Ausmaß der Anharmonizität werden auch Terme höherer Ordnung berücksichtigt.

$$E_S(v_i) = \hbar \cdot \left[\sum_{i=1}^4 \omega_{S,i} \cdot \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - x_{S,i} \cdot \omega_{S,i} \cdot \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (6)$$

Die modenspezifische Anharmonizitätskonstante $x_{S,i}$ hängt hierbei von der Schwingungswellenzahl der Normalmode und der Dissoziationsenergie des Moleküls ab. Die Anharmonizität der Schwingung führt neben den Obertönen der Normalmoden auch zu Kombinationsschwingungen, welche einer gleichzeitigen Anregung mehrerer Normalmoden entsprechen. Liegt die Energie von Obertönen oder Kombinationsübergängen nahe der Fundamentalenergie einer Normalmode, so kann dies zu ihrer Intensitätszunahme durch die sogenannte Fermi-Resonanz führen [158].

2.1.3. Rotationsschwingungsübergänge

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits erwähnt, ist an die Änderung von Schwingungszuständen unter Absorption oder Emission von IR-Strahlung in vielen Fällen auch eine Änderung des Rotationszustands gekoppelt. Dies lässt sich klassisch dadurch veranschaulichen, dass eine Änderung des Schwingungszustands aufgrund der Anharmonizität der Oszillation mit einer Änderung des mittleren Abstands der Atome verbunden ist, welches sich als Beschleunigung bzw. Verlangsamung auf die Molekülrotation auswirkt. Aus diesem Grunde können die in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 aus der separierten Behandlung der beiden Phänomene gewonnen Erkenntnisse unter Beachtung neuer Aspekte auf die in diesem Abschnitt behandelten Rotationsschwingungsübergänge übertragen werden. Die Gesamtenergie der Rotation und Schwingung eines dreiatomigen linearen Moleküls, das anharmonisch oszilliert, ergibt sich demnach in recht guter Näherung aus der Kombination der Gleichungen (4) und (6), wie dies in Gleichung (7) wiedergegeben ist.

$$E_{S,R}(v_i, J) = \hbar \cdot \left[\sum_{i=1}^4 \omega_{S,i} \cdot \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - x_{S,i} \cdot \omega_{S,i} \cdot \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (7)$$

$$+ h \cdot c \cdot B_{S,i}(v_i) \cdot J \cdot (J + 1) - h \cdot c \cdot D_{S,i}(v_i) \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2$$

Bei der Formulierung des Terms für die Rotationsenergie muss hierbei neben der rotationsbedingten Zentrifugaldehnung nun auch die Schwingungsdehnung des Moleküls beachtet werden, weil der

mittlere Atomabstand aufgrund der Anharmonizität mit steigendem ν_i zunimmt. Die beiden Dehnungseffekte können in Form der Rotationsschwingungsdehnungskonstante $D_{S,i}(\nu_i)$, welche für jedes ν_i einen eigenen Wert besitzt, zusammengefasst werden. Durch die Schwingungsdehnung verändert sich allerdings auch das Trägheitsmoment des Moleküls, woraus sich für jedes ν_i auch eine eigene Rotationskonstante $B_{S,i}(\nu_i)$ ergibt. Zu der Differenzierung nach der Schwingungsquantenzahl kommt noch hinzu, dass die beiden Parameter wegen der jeweils charakteristischen mittleren Atomabstände modenspezifisch sind, woraus für jede Normalmode ein eigener Satz von Rotations- und Rotationsschwingungsdehnungskonstanten resultiert.

Als allgemeine Auswahlregel für Rotationsschwingungsübergänge unter Absorption oder Emission von IR-Strahlung ergibt sich, dass das Molekül ein von null abweichendes Übergangsdipolmoment besitzen muss. Die spezielle Auswahlregel besagt, dass sich, ebenso wie bei einem reinen Schwingungsübergang, ν_i ändern muss ($\Delta\nu_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$), während sich J um eine ganze Zahl ändert ($\Delta J = \pm 1$) oder auch erhalten bleiben kann ($\Delta J = 0$). Letzteres tritt dann ein, wenn das Molekül einen Drehimpuls l_i um seine Hauptsymmetrieachse besitzt. Die Intensität von Rotationsschwingungsbanden hängt, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, vom Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments ab. Dieses ist wiederum symmetriebedingt und somit modenspezifisch. Außerdem ist es umso kleiner, je größer die Änderung von ν_i ausfällt, d.h. desto unwahrscheinlicher ist dann der entsprechende Übergang.

Die Auswahlregeln und die Tatsache, dass die Energiemenge, welche mit der Änderung des Rotationszustands verbunden ist, gewöhnlich um mehrere Größenordnungen geringer ist als die der Schwingungsanregung führen zu einer Bandenstruktur von IR-Spektren. Diese äußert sich darin, dass zu jedem Schwingungsübergang eine relativ enge Zweigstruktur (Bande) unterschiedlicher Rotationsübergänge beobachtet wird. Das sind zum einen Übergänge mit abnehmendem J (P-Zweig) und zum anderen solche mit zunehmendem J (R-Zweig). Die Linien des P-Zweigs sind demzufolge auf der längerwelligen Seite, die des R-Zweigs auf der kürzerwelligen Seite des Bandenzentrums, welches der Schwingungswellenzahl des reinen Schwingungsübergangs entspricht, anzutreffen. Der Linienabstand innerhalb der beiden Zweige liegt im Wellenzahlspektrum, ebenso wie bei reinen Rotationsübergängen, näherungsweise bei $2B_{S,i}$, d.h. dieser ist sowohl von der Mode selbst als auch von den jeweils dazugehörigen Schwingungsquantenzahlen des Ausgangs- und des Endzustands abhängig. Die Zentrifugal- und Schwingungsdehnung führen allerdings auch hier zu einer relativen Verschiebung der Energien von Rotationsniveaus. Dies resultiert darin, dass der Linienabstand im R-Zweig mit steigendem J abnimmt, während er im P-Zweig mit zunehmender Entfernung vom Bandenzentrum zunimmt. Die Intensität der Übergänge ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments. Innerhalb der beiden Zweige wird sie hauptsächlich durch die thermische Besetzung der Rotationsniveaus bestimmt, woraus für jeden Zweig ein Intensitätsmaximum folgt. Sofern auch Übergänge zwischen Niveaus mit hohem J eine genügende Intensität im Spektrum besitzen, so ist

beim R-Zweig als Folge der Zentrifugal- und Schwingungsdehnung auch der sogenannte Bandenkopf zu verzeichnen. Dieser liegt in der Existenz eines Übergangs mit maximaler Energieänderung begründet, welcher bei charakteristischen J -Werten auftritt. Übergänge mit noch höheren J entsprechen einer geringeren Änderung der Energie und sind somit auf der längerwelligen Seite davon zu verzeichnen. Dies bedeutet nichts anderes, als dass die Linien mit steigendem J immer mehr zusammenrücken bis ihr Verlauf an dem besagten J -Wert seine Richtung ändert.

Falls erlaubt, sind bei manchen Molekülen bzw. Moden auch Schwingungsübergänge ohne gleichzeitige Änderung des Rotationsniveaus (Q-Zweig) zu beobachten. Der Q-Zweig besteht aus zahlreichen dicht beieinander liegenden Linien. Die kurzwelligste von ihnen entspricht einem Übergang zwischen den beiden Zuständen mit der niedrigsten Rotationsenergie. Die übrigen Linien resultieren aus der Differenz der Rotationskonstanten sowie Rotationsschwingungsdehnungskonstanten der beteiligten Zustände. Auch in diesem Fall wird die Linienintensität maßgeblich durch die thermische Besetzung bestimmt.

2.1.4. Infrarot-Spektrum von N_2O

Das N_2O -Molekül besitzt insgesamt vier Schwingungsfreiheitsgrade, deren Symmetrie sich mithilfe der Gruppentheorie ableiten lässt. Das Molekül gehört hierbei zur Symmetriepunktgruppe $C_{\infty v}$. Deswegen Normalmoden entsprechen folglich einer symmetrischen und einer asymmetrischen Valenzschwingung (Streckschwingungen mit den Quantenzahlen ν_1 bzw. ν_3) sowie einer Deformationsschwingung (Biegeschwingung mit der Quantenzahl ν_2). Dies sind insgesamt drei Moden unterschiedlicher Symmetrierasse, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass eine Deformationsbewegung beim linearen Molekül innerhalb von zwei zueinander orthogonalen Ebenen möglich ist und die entsprechende Schwingung demzufolge zweifach entartet ist. Die Deformationsschwingung unterscheidet sich von den beiden Valenzschwingungen dadurch, dass das N_2O -Molekül auch einen Drehimpuls um seine Hauptsymmetrieachse besitzt, woraus $\Delta J = 0, \pm 1$ als spezielle Auswahlregel und somit die Existenz des Q-Zweigs folgt. Bei den Valenzschwingungen sind demgegenüber nur der P- und der R-Zweig zu beobachten. Die Schwingungswellenzahlen $\nu_{S,i}$ und somit auch die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus unterscheiden sich bei den drei unterschiedlichen Schwingungsarten deutlich, wobei die Deformationsschwingung die geringste Energiemenge zur Anregung benötigt. Bei den Streckschwingungen ist die antisymmetrische Bewegung energiereicher als die symmetrische. Die Fundamentalen liegen bei 1285 cm^{-1} ($\nu_{S,1}$), 589 cm^{-1} ($\nu_{S,2}$) bzw. 2224 cm^{-1} ($\nu_{S,3}$).

Zur Bezeichnung der Schwingungsbanden wird bei N_2O geläufig eine achtstellige Quantenzahl-Notation $\nu_1 \nu_2^{l_2} \nu_3 - \nu_1 \nu_2^{l_2} \nu_3$ verwendet. Hierin dienen die ersten vier Ziffern zur Charakterisierung des Endzustands und die letzten vier, um den Ausgangszustand des Schwingungsübergangs zu beschreiben. Mit l_2 wird in dem Zusammenhang der Bahndrehimpuls um die Molekülachse während der

Deformationsschwingung quantifiziert. Das IR-Spektrum von N_2O ist zur Veranschaulichung in Abbildung 2-1 dargestellt. Darin sind die in HITRAN [143] für die Temperatur von 296 K gelisteten Linienstärken S – die Linienstärke wird in Abschnitt 2.2.1 definiert – gegen die Vakuumposition $\nu_{0,V}$ – die spektrale Linienposition des Rotationsschwingungsübergangs im Vakuum – des jeweiligen Übergangs im Spektralbereich von 500 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} aufgetragen.

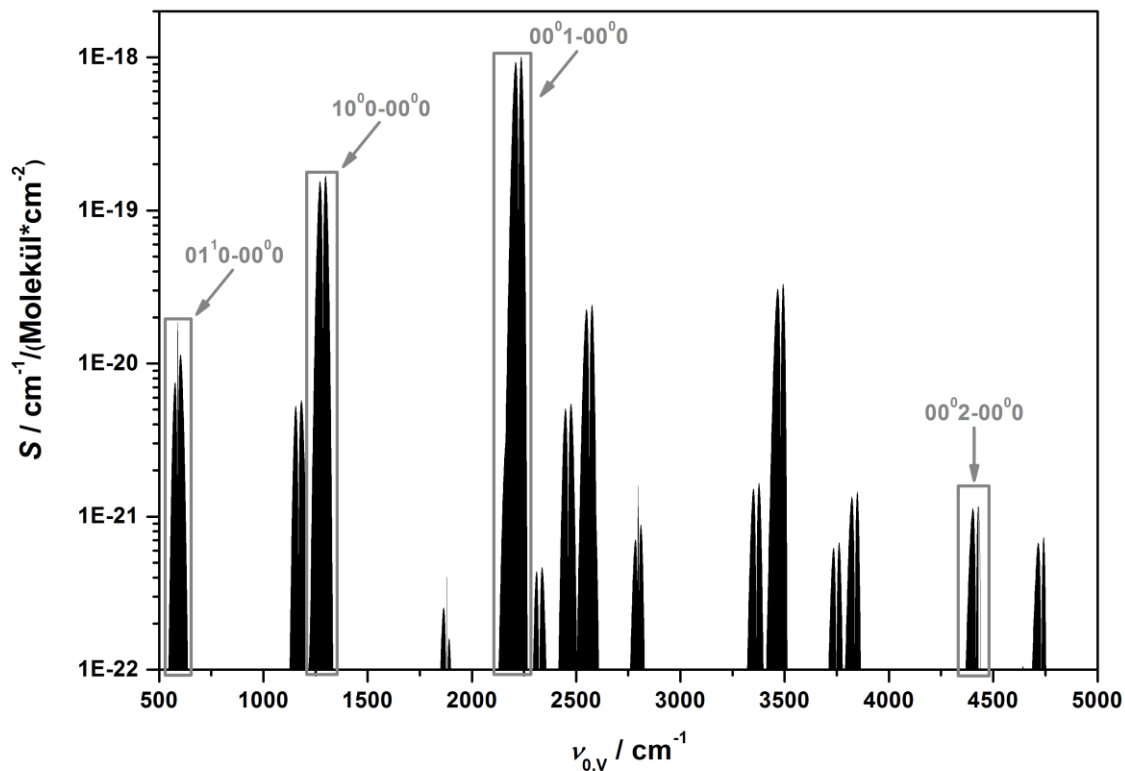


Abbildung 2-1. Linienstärken von N_2O für 296 K im Spektralbereich von $500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$. Quelle: HITRAN [143].

Aus der angegebenen Notation folgt, dass die in der vorliegenden Arbeit untersuchte $00^02\text{--}00^00$ -Bande einer Anregung der ν_3 -Streckschwingung aus dem Schwingungsgrundzustand entspricht, bei der sich ν_3 um $\Delta\nu_3 = 2$, auch als 1. Oberton bezeichnet, ändert. Ihre Struktur setzt sich folglich aus einem P- und einem R-Zweig zusammen. Bei dem $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ -Hauptisotoplog erstreckt sie sich bei Raumtemperatur über den Spektralbereich von ca. 4322 cm^{-1} bis ca. 4442 cm^{-1} . Das Zentrum dieser Bande liegt bei ca. 4417 cm^{-1} , der Bandenkopf mit seiner hohen Liniendichte bei ca. 4442 cm^{-1} .

Die genannte Rotationsschwingungsbande stellt die dominante Absorptionsstruktur in dem in dieser Arbeit vermessenen Spektralfenster von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} dar. Ihr sind im Bereich von etwa $4300\text{--}4351\text{ cm}^{-1}$, $4323\text{--}4397\text{ cm}^{-1}$, $4376\text{--}4430\text{ cm}^{-1}$ bzw. $4351\text{--}4426\text{ cm}^{-1}$ die $00^02\text{--}00^00$ -Bandenübergänge der übrigen relevanten N_2O -Isotopologe ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$ und $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$) überlagert. Außerdem sind in diesem Spektralbereich noch Rotationsschwingungsübergänge aus angeregten Schwingungszuständen – die sogenannten „hot bands“ – und Kombinationsbanden des Hauptiso-

topologs ($^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$) unter den gegebenen Bedingungen zu beobachten. Hierzu gehören die mittelstarke Bande 01^12-01^10 im Bereich von etwa $4312-4415\text{ cm}^{-1}$, die schwachen Banden 02^02-02^00 ($4307-4386\text{ cm}^{-1}$), 02^22-02^20 ($4308-4386\text{ cm}^{-1}$) und 10^02-10^00 ($4307-4386\text{ cm}^{-1}$) sowie die sehr schwachen Banden 11^12-11^10 ($4315-4349\text{ cm}^{-1}$), 23^10-00^00 ($4315-4357\text{ cm}^{-1}$), 31^10-10^00 ($4424-4470\text{ cm}^{-1}$), 04^01-00^00 ($4452-4500\text{ cm}^{-1}$) und 05^11-01^10 ($4445-4485\text{ cm}^{-1}$). Die meisten davon überlagern den P-Zweig der untersuchten Bande und führen zu einer erheblich erhöhten Dichte der darin beobachtbaren Linien. Vor allem die Doublett-Übergänge der 01^12-01^10 -Bande (s. Abbildung 5-35) liegen sehr dicht an vielen P-Zweig-Linien und gestalten das Absorptionsspektrum in diesem Bereich wesentlich komplexer.

Im Bereich von $4417,5\text{ cm}^{-1}$ bis 4440 cm^{-1} , in welchem die in dieser Arbeit untersuchten R-Zweig-Linien absorbieren, befinden sich dagegen vergleichsweise wenige beobachtbare Übergänge, die von anderen als der untersuchten Bande herrühren. Hierzu zählen die schwachen Absorptionslinien der 00^02-00^00 -Banden von $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ und $^{14}\text{N}_2^{17}\text{O}$ sowie die sehr schwachen Absorptionslinien der 31^10-10^00 -Bande von $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$. Die in HITRAN [143] gelisteten Linienstärken aller dieser Übergänge sind mindestens um den Faktor 100 kleiner als die Linienstärken der hier untersuchten Linien.

2.2. Absorptionsspektroskopie

2.2.1. Lambert-Beer-Gesetz

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung beim Durchlaufen einer homogenen Gasprobe kann mithilfe des Lambert-Beer-Gesetzes beschrieben werden. Demnach ist die Intensitätsabnahme eines monochromatischen Lichtstrahls $dI(\nu)$ proportional zu seiner Intensität $I(\nu)$ selbst, der infinitesimalen vom Lichtstrahl durchlaufenen optischen Weglänge dL und der Volumendichte der Absorber n_V , wobei n_V dem Quotienten aus der Anzahl der Absorber N_{Abs} und dem Volumen der Gasprobe V entspricht. Der empirische Befund ist in Gleichung (8) zusammengefasst.

$$-dI(\nu) = \sigma_A(\nu) \cdot I(\nu) \cdot dL \cdot n_V \quad (8)$$

Die wellenlängenspezifische Proportionalitätskonstante $\sigma_A(\nu)$ ist der sogenannte Absorptionsquerschnitt des Moleküls. Die angegebene Beziehung gilt für niedrige bis mäßige Intensitäten der Strahlung. Ferner liegt ihr die Annahme zugrunde, dass die thermische Besetzung der Energiezustände durch die Absorption nicht beeinflusst wird und die Streuung wie auch die Reflexion durch die Probe vernachlässigt werden kann.

Um die Intensität als Funktion von L und n_V zu beschreiben, wird die Differentialgleichung erster Ordnung nach Trennung der Variablen integriert und nach ihr aufgelöst. Die Integration wird hierbei über den optischen Weglängenbereich von 0 bis L bzw. über den Intensitätsbereich von $I_0(\nu)$ bis

$I(\nu)$ durchgeführt. Hier sind L die gesamte Absorptionsweglänge, $I_0(\nu)$ die Intensität des Lichtstrahls vor dem Passieren der Probe und $I(\nu)$ dessen Intensität nach dem Passieren der Probe. Als Lösung ergibt sich eine exponentielle Abnahme von $I(\nu)$ gemäß Gleichung (9).

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma_A(\nu) \cdot L \cdot n_V} \quad (9)$$

Wie anhand von Gleichung (9) deutlich wird, ist zur Analyse des Absorptionsverhaltens einer Probe neben der Vermessung des durch die Probe transmittierten Lichts $I(\nu)$ auch die Kenntnis von $I_0(\nu)$ erforderlich. Aus diesem Grund wird bei konventionellen Techniken der Absorptionsspektroskopie grundsätzlich auch eine Referenzmessung (Hintergrundmessung) mit leerer Messzelle zur Bestimmung von $I_0(\nu)$ durchgeführt. Das gemessene Spektrum wird dann gewöhnlich als Transmission der Probe $Tr(\nu)$ oder als ihre Absorbanz $A(\nu)$ dargestellt. Die Definitionen der beiden Größen ergeben sich aus den Gleichungen (10) bzw. (11).

$$Tr(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (10)$$

$$A(\nu) = -\ln \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (11)$$

Das Lambert-Beer-Gesetz kann dazu benutzt werden, um auf Basis von n_V die Zustandsgrößen einer Gasprobe mithilfe von Absorptionsmessungen zu bestimmen. Darüber hinaus lassen sich auch molekülspezifische Größen, welche mit $\sigma_A(\nu)$ physikalisch verknüpft sind, ermitteln.

2.2.2. Linienstärke von Spektralübergängen

Aus der in Gleichung (9) in Abschnitt 2.2.1 aufgestellten Beziehung kann eine Kenngröße, welche die Stärke eines bestimmten Spektralübergangs beschreibt, als Funktion der Zustandsgrößen der Gasprobe sowie der Absorptionsweglänge der Messzelle abgeleitet werden. Hierzu geht man zunächst von der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes mit $V = (n \cdot R \cdot T)/p$ aus, zieht die Definition der Volumendichte der Absorber $n_V = N_{\text{Abs}}/V$ heran und formt den Ausdruck in Gleichung (9) zu Gleichung (12) entsprechend um.

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma_A(\nu) \cdot L \cdot \frac{N_{\text{Abs}} \cdot p}{n \cdot R \cdot T}} \quad (12)$$

Darin sind T die Temperatur der Gasprobe, p der Gesamtdruck, n die Gesamtstoffmenge und R die universelle Gaskonstante. Hiernach bedient man sich der Beziehungen $R = N_A \cdot k_B$, $n = N/N_A$ sowie $N_{\text{Abs}}/N = x_{\text{Abs}}$ (Abwandlung des Dalton-Gesetzes), woraus sich Gleichung (13) ergibt.

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma_A(\nu) \cdot \frac{x_{\text{Abs}} \cdot p \cdot L}{k_B \cdot T}} \quad (13)$$

Hierbei stehen N für die Gesamtteilchenzahl, x_{Abs} für den Stoffmengenanteil des Absorbers, N_A für die Avogadro-Konstante und k_B für die Boltzmann-Konstante. Eine Zusammenfassung der Intensitäten auf der linken Seite von Gleichung (13) unter Berücksichtigung der Definition der Absorbanz in Gleichung (11) aus Abschnitt 2.2.1, Logarithmieren und Integrieren des gesamten Ausdrucks über die Wellenzahl ν liefert dann den Zusammenhang in Gleichung (14).

$$\int_{-\infty}^{\infty} A(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_A(\nu) d\nu \cdot \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu - \nu_0) d\nu \cdot \frac{x_{\text{Abs}} \cdot p \cdot L}{k_B \cdot T} \quad (14)$$

Darin berücksichtigt man nun die Tatsache, dass ein Spektralübergang nicht einer unendlich schmalen Linie entspricht, sondern, wie dies in Abschnitt 2.2.3 näher erläutert wird, eine Verbreiterung erfährt. Demnach lässt sich $\sigma_A(\nu)$ als Produkt seines Integrals über den gesamten Ausdehnungsbereich des Spektralübergangs $\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_A(\nu) d\nu$ und dessen Formfunktion $g(\nu - \nu_0)$ ausdrücken, wobei ν_0 der Lage des Linienzentrums entspricht und als Linienposition des Übergangs bezeichnet wird. Die Lage der Linienposition ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen dem End- und dem Ausgangszustand des optischen Übergangs. Die Formfunktion der Spektrallinie erfüllt in dem Zusammenhang die Normierungsbedingung $\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu - \nu_0) d\nu = 1$ und lässt sich folglich aus der Gleichung (14) eliminieren. Das angegebene Integral $\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_A(\nu) d\nu$ ist eine konstante Größe, welche charakteristisch für den betrachteten Übergang des Moleküls ist. Diese wird als Linienstärke S bezeichnet. Die Integration über die Absorbanz auf der linken Seite der Gleichung (14) entspricht hierbei der spektralen Linienfläche des Übergangs A_L . Anwenden der genannten Überlegungen und Umstellen des Ausdrucks führt zur Definition der Linienstärke in Gleichung (15).

$$S = A_L \cdot \frac{k_B \cdot T}{x_{\text{Abs}} \cdot p \cdot L} \quad (15)$$

Die Temperaturabhängigkeit von S rührt von der thermisch veränderlichen Besetzung der Molekülzustände her. Sie kann mithilfe der Boltzmann-Verteilung durch Gleichung (16) ausgedrückt werden [160].

$$S(T_0) = S(T) \cdot \frac{Q(T)}{Q(T_0)} \cdot e^{\frac{h \cdot c \cdot E}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_0(0)}{k_B \cdot T_0}}}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_0(0)}{k_B \cdot T}}} \quad (16)$$

Darin sind T_0 eine Referenztemperatur, Q die Zustandssumme des Isotopologs bei T bzw. T_0 , c die Lichtgeschwindigkeit und E die Energie des Ausgangszustands des Übergangs (reine Rotationsenergie des Moleküls) in cm^{-1} . Der letzte Term auf der rechten Seite von Gleichung (16) basiert auf dem

Planck'schen Strahlungsgesetz und dient hierbei der Berücksichtigung der reduzierten Absorption aufgrund stimulierter Emission [161].

Die Kenntnis der Linienstärke eines Übergangs erlaubt es, den Stoffmengenanteil des Absorbers in der Probe spektroskopisch zu ermitteln. Diese Idee liegt der Fernerkundung der Erdatmosphäre durch TCCON und andere Einrichtungen zugrunde. Wie anhand der Ausführungen in Abschnitt 2.2.3 ersichtlich wird, bedarf die Bestimmung von Linienstärken einer hinreichend genauen Beschreibung der Form des Spektralübergangs und damit eines geeigneten Linienmodells. Mit dem Modell sind weitere, für einen Übergang charakteristische Linienparameter verknüpft, welche im nächsten Abschnitt im Einzelnen vorgestellt werden.

2.2.3. Linienform von Infrarotübergängen

Wie schon in Abschnitt 2.2.2 angedeutet, treten Molekülübergänge nicht bei einer exakten Wellenlänge auf, sondern erfahren eine Verbreiterung im Spektrum. Diese resultiert zum einen aus der thermischen Bewegung der Moleküle und zum anderen aus der endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände, welche an dem jeweiligen optischen Übergang beteiligt sind. Die endliche Lebensdauer ist ihrerseits im Auftreten von spontaner Emission und Stoßwechselwirkungen der Moleküle begründet. Die wichtigsten Verbreiterungsmechanismen und Modelle zur Beschreibung von entsprechenden Linienprofilen werden im Folgenden vorgestellt. Sie basieren auf klassischen ebenso wie semi-klassischen Näherungen des Verhaltens eines strahlenden Dipols mithilfe einer Autokorrelationsfunktion oder auf einer kinetischen Beschreibung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Moleküls und seiner dazugehörigen Geschwindigkeit in der Zeit-Domäne mithilfe der Boltzmann-Gleichung aus der kinetischen Gastheorie [162,163]. Die spektrale Linienform entspricht hierbei der Laplace-Transformation der jeweiligen Näherung. Für Details und tiefergehende Fragestellungen sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur [162] verwiesen. Aufgrund der Relevanz für diese Arbeit werden die Verbreiterungsmechanismen im Weiteren an dem Beispiel der Molekülabsorption erläutert.

Natürliche Linienbreite

Bei Abwesenheit von intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt die spontane Emissionsrate eines angeregten Molekülzustands, welche mit der dritten Potenz der Frequenz eines Übergangs skaliert (Einstein-Koeffizient) [159], dessen endliche Lebensdauer. Dieser Umstand resultiert in der sogenannten natürlichen Verbreiterung von Spektrallinien, welche proportional zur Summe der reziproken Werte der Lebensdauern vom Anfangs- und Endzustand des Übergangs ist [162]. Sie kann auch als Folge der Heisenberg'schen Unschärferelation interpretiert werden. Bei einem ruhenden Molekül besitzen die Spektrallinien dann die Form einer Lorentz-Verteilung g_N , wie diese in Gleichung (17) für eine auf eins normierte Linienfläche definiert ist.

$$g_N(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_N}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_N^2} \quad (17)$$

Darin steht γ_N für die halbe Halbwertsbreite, „half width at half maximum“ (HWHM), des Profils. Letztere ist eine intrinsische Eigenschaft des Übergangs und wird als dessen natürliche Linienbreite bezeichnet. Bei IR-Übergängen liegt diese im Bereich von etwa $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ und ist somit mehrere Größenordnungen kleiner als die besten experimentell erreichbaren Auflösungen [162,164,165]. Da sie außerdem viele Größenordnungen geringer ausfällt als die Verbreiterung durch andere Mechanismen, welche im Weiteren behandelt werden, kann sie bei der Analyse von IR-Spektren in sehr guter Näherung vernachlässigt werden.

Doppler-Verbreiterung

Die thermische Bewegung der Moleküle ist die Ursache für einen weiteren Verbreiterungsmechanismus. Je nachdem wie groß die Geschwindigkeitskomponente des Absorbers in bzw. gegen die Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Strahlung ist, bewirkt der Doppler-Effekt, dass Licht mit einer geringeren bzw. größeren Frequenz als der Resonanzfrequenz des Übergangs den Zustandswechsel initiiert. Die Annahme einer isotropen Verteilung dieser relativen Geschwindigkeitskomponente nach Maxwell-Boltzmann, welche aus der kinetischen Gastheorie folgt, bewirkt eine symmetrische Verbreiterung der Spektrallinie um die Resonanzfrequenz. Die dazugehörige Linienform g_D entspricht einer Gauß-Verteilung mit der charakteristischen Doppler-Breite (HWHM) des Übergangs γ_D . Sie ist in Gleichung (18) für eine auf eins normierte Linienfläche wiedergegeben [162].

$$g_D(\nu - \nu_0) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\gamma_D} \cdot e^{-\frac{\ln 2 \cdot (\nu - \nu_0)^2}{\gamma_D^2}} \quad (18)$$

Die Doppler-Breite ist proportional zur Resonanzfrequenz des Übergangs und hängt von der Masse des Absorbers m wie auch von der Temperatur des Gases ab. Sie lässt sich mithilfe dieser Größen anhand von Gleichung (19) berechnen.

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \cdot \left(\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot k_B \cdot T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Die Doppler-Breite von Rotationsschwingungsübergängen der 00^0_2 - 00^0_0 -Bande von N_2O beträgt bei Raumtemperatur ca. $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Das Gauß-Profil ist eine verhältnismäßig schmale Verteilung. Ihr Funktionswert fällt innerhalb des Abstands von $3\gamma_D$ vom Linienzentrum auf 0,27 % des Maximums herab. Die Linienform von IR-Gasphasenübergängen lässt sich ab einem Druck von etwa 1 hPa und darunter in guter Näherung mithilfe eines Gauß-Profiles beschreiben [162].

Stoßeffekte

Wie bereits erwähnt, führen Stöße des Absorbers mit anderen Teilchen ebenfalls zu einer Verbreiterung von Spektrallinien. Die Ursache hierfür liegt einerseits in elastischen Stößen, welche eine Phasenänderung des strahlenden Dipols aufgrund der Anharmonizität der Schwingungsbewegung [162] wie auch dessen Änderung der Flugrichtung (Reorientierung) im Raum zur Folge haben, und andererseits in inelastischen Stößen, bei denen es zu einer Wechselwirkung der Teilchen untereinander kommt und der Absorber eine Rotationsschwingungsrelaxation erfährt. Beides führt zu einer zusätzlichen Verkürzung der Lebensdauer seiner Zustände.

Das Ausmaß der Stoßverbreiterung hängt entscheidend von der Intensität der Wechselwirkungen zwischen dem Absorber und seinem Stoßpartner d.h. von ihrem intermolekularen Wechselwirkungspotential, ab. Letzteres wird maßgeblich durch die Van-der-Waals-Kräfte zwischen ihnen bestimmt. Das bedeutet, dass eine ausgeprägte Polarisierbarkeit und ein permanentes Dipolmoment des Stoßpartners zu einer verstärkten Verbreiterung der Spektrallinien führen. Ein weiteres Kriterium ist die relative Lage der Energieniveaus des Stoßpartners zueinander. Je mehr diese mit der relativen Lage der Zustände des Absorbers in Resonanz tritt, d.h. übereinstimmt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer Relaxation. Wie außerdem anhand einer klassischen Überlegung ersichtlich ist, ist die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung auch vom Rotationszustand des Absorbers abhängig, da ein langsam rotierendes Teilchen mit höherer Wahrscheinlichkeit mit einem Stoßpartner wechselwirken kann als wenn es schnell rotiert. Die Abhängigkeit vom Rotationszustand wird zusätzlich noch durch dessen thermische Besetzung beeinflusst, d.h. sie kann bei Übergängen mit stärker besetzten Niveaus ausgeprägter sein als bei Linien mit ähnlichen Rotationsquantenzahlen, wo die beteiligten Niveaus weniger stark besetzt sind. Bei Temperaturänderungen ist zudem der Einfluss der thermischen Rotationszustandsbesetzung der beiden Stoßpartner und damit verbunden eine veränderte Effizienz des Rotations-Rotations- bzw. Rotations-Translations-Energietransfers zu beachten. Hinzu kommt die generelle Überlegung, dass langsame Teilchen sich länger in ihrer gegenseitigen Einflussphäre aufhalten und eine Wechselwirkung somit mit höherer Wahrscheinlichkeit eintritt als wenn sie diesen Bereich schnell passieren. Zusammenfassend lässt sich folgendes festhalten: Stoßverbreiterung durch polare Stoßpartner fällt größer aus als durch unpolare ebenso wie durch große Stoßpartner als durch kleine. Ihr Ausmaß nimmt außerdem mit zunehmender Rotationsquantenzahl der beteiligten Zustände des Absorbers, wie auch mit steigender Temperatur des Gases, ab, wobei ihre Abhängigkeit vom Rotationszustand bei höheren Temperaturen weniger ausgeprägt ist als bei niedrigeren Temperaturen.

Im Gegensatz zum Rotationszustand hat der Schwingungszustand des Absorbers einen eher geringfügigen Einfluss auf das Ausmaß der Stoßverbreiterung, weil Schwingungs-Schwingungs- und Schwingungs-Translations-Energietransfers bei gewöhnlichen Temperaturen, wie sie z. B. in der Erdatmosphäre vorherrschen, weitaus weniger effektiv sind [162].

Eine umfassende Beschreibung der Stoßverbreiterung in Form eines analytischen Ausdrucks konnte bisher noch nicht verwirklicht werden. Eine Vernachlässigung des Doppler-Effekts liefert eine Näherung in Form des sogenannten Lorentz-Profiles, das, ebenso wie die natürliche Linienverbreiterung, eine Lorentz-Verteilung der Frequenzen aufweist. Der Näherung unterliegen mehrere Annahmen wie sie im Detail in Referenz [162] beschrieben werden. Hierzu zählen u. a. das Vorliegen eines lokalen thermischen Gleichgewichts, die Annahme nichtreaktiver Stöße sowie die ausschließliche Betrachtung der sogenannten Aufprallnäherung („Impact approximation“) im Rahmen von Binärkollisionen. Letztere schließt ein, dass die Stoßdauer signifikant kürzer ist als die Zeit zwischen zwei Stößen und die Stoßwahrscheinlichkeit proportional zur Dichte der Stoßpartner ist. Für Bedingungen, wie sie bei den Messungen in dieser Arbeit vorlagen, sind diese Annahmen durchaus gerechtfertigt. Das Lorentz-Profil ist, wie auch das Gauß-Profil zur Beschreibung der Doppler-Verbreiterung, symmetrisch um die Resonanzfrequenz des Übergangs. Gleichung (20) gibt dessen Definition zur Beschreibung der Stoßverbreiterung mit einer auf eins normierten Linienfläche wider [166].

$$g_L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_L}{(\nu - \nu_0 - \Delta(\nu_0))^2 + \Gamma_L^2} \quad (20)$$

Darin steht Γ_L für die HWHM der Formfunktion und wird als Lorentz-Breite bezeichnet. Die Ausdehnung einer Lorentz-Verteilung ist wesentlich größer als die einer entsprechenden Gauß-Verteilung der gleichen Fläche. Die Funktion fällt erst bei etwa dem Zehnfachen von Γ_L auf 1 % ihres Maximums herab. Das bedeutet, dass die Stoßverbreiterung zu einer viel stärkeren gegenseitigen Überlagerung von Spektrallinien führt als der Doppler-Effekt.

Da die Anzahl der Stöße, wie angenommen, aufgrund der kürzeren mittleren freien Weglänge proportional zur Teilchendichte steigt, nimmt auch die Linienverbreiterung und somit Γ_L proportional zu ihr zu. Bei einer gegebenen Temperatur ist Γ_L demnach proportional zum Druck des Gases. Setzt sich das Gas aus mehreren Mischungskomponenten zusammen, so kann die Gesamtstoßbreite als Summe der Einzelbeiträge in guter Näherung beschrieben werden. Um unabhängig vom Gasdruck eine spezifische Größe für die Verbreiterung eines Übergangs in einer bestimmten Gasmatrix zu erhalten, wird der Stoßverbreiterungskoeffizient γ als Quotient von Lorentz-Breite und Druck ($\gamma = \Gamma_L/p$) definiert. Wie genau sich dieser in Abhängigkeit von der Temperatur des Gases ändert, ist Gegenstand aktueller Forschung. Zur Beschreibung seines Temperaturverhaltens wird geläufig das Potenzgesetz in Gleichung (21) verwendet [162,167].

$$\gamma(T_0) = \frac{\Gamma_L(T, p)}{p} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_S(\gamma)} \quad (21)$$

Der übergangsspezifische Exponent $n_S(\gamma)$ wird als Temperaturkoeffizient der Stoßverbreiterung bezeichnet. Sein Wert hängt u. a. von der Art der Wechselwirkung ab. Aus der kinetischen Gastheorie

(harte Kugeln) lässt sich näherungsweise $n_s(\gamma) = 0,5$ ableiten. Unter bestimmten Umständen kann es bei hohen Rotationsquantenzahlen allerdings zu erheblichen Abweichungen davon kommen, wo sogar eine Zunahme der Stoßverbreiterung mit der Temperatur beobachtet wurde [162,168–170].

Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck dominiert für gewöhnlich die Stoßverbreiterung über die Doppler-Verbreiterung, sei es bei reinem Gas oder verdünnt in einer anderen Gasmatrix. Dies ist auch der Grund, weshalb möglichst genaue Stoßverbreiterungskoeffizienten, vor allem in Luft, für diverse Bestandteile der Erdatmosphäre im Rahmen der Fernerkundung benötigt werden.

Ein weiterer Effekt, der durch Stöße des Absorbers mit der Gasmatrix hervorgerufen wird, ist eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des Übergangs, weil sich die Energie der Zustände durch die intermolekularen Wechselwirkungen zunehmend verschiebt. Diese Stoßverschiebung fällt bei vielen Molekülen typischerweise etwa eine Größenordnung geringer aus als die Stoßverbreiterung [162]. Für die Beschreibung der Stoßverschiebung gelten analoge Überlegungen wie bei der Stoßverbreiterung. Deshalb wird der gesamte Beitrag der Stoßverschiebung bei Gasgemischen ebenfalls als Summe einzelner Beiträge beschrieben. Der Stoßverschiebungskoeffizient δ , welcher dem Quotienten aus der Änderung der Linienposition Δ_ν und dem Druck ($\delta = \Delta_\nu/p$) entspricht, ist in Gleichung (22) definiert.

$$\delta(T_0) = \frac{\Delta_\nu(T, p)}{p} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_s(\delta)} \quad (22)$$

Der Stoßverschiebungskoeffizient nimmt gewöhnlich mit steigender Rotationsquantenzahl der beteiligten Zustände und der Resonanzfrequenz des Übergangs zu. Seine Temperaturabhängigkeit ist in der Fachliteratur bis dato noch weniger erforscht als die von γ und wird in zahlreichen Arbeiten zu spektralen Linienparametern nicht berücksichtigt. Letzteres ist jedoch, nicht zuletzt aus metrologischer Sicht, von Bedeutung, um ein Maß dafür zu erhalten, wie stark ein Endergebnis davon beeinflusst worden sein könnte. Hierfür kann der Temperaturexponent der Stoßverschiebung $n_s(\delta)$, vor allem im Falle kleiner Temperaturänderungen, mit $n_s(\delta) = 0,5$ sowie einer entsprechend konservativ abgeschätzten Unsicherheit angenähert werden. Bei der Abschätzung ist im Auge zu behalten, dass sich das Vorzeichen von δ mit steigender Temperatur aufgrund des zunehmenden Beitrags repulsiver Wechselwirkungen auch ändern kann [162,171,172].

Voigt-Linienmodell

Alle drei beschriebenen Verbreiterungsmechanismen treten im IR-Spektrum für gewöhnlich gemeinsam auf. Während die natürliche Linienbreite, wie bereits erwähnt, in sehr guter Näherung vernachlässigt werden kann, gilt dies nicht für die beiden übrigen Phänomene der Doppler- und der Stoßverbreiterung. Ein in der IR-Spektroskopie sehr weit verbreitetes Modell für ihre gleichzeitige Berücksichtigung ist das Voigt-Profil. Es entspricht einer Faltung eines Gauß-Profiles mit einem Lorentz-

Profil und wird wie in Gleichung (23) mit der Wellenzahl ν' als zweite Variable definiert. Das Voigt-Profil ist durch insgesamt vier Parameter (Linienfläche A_L , Linienposition ν_0 , Doppler-Breite γ_D und Lorentz-Breite Γ_L) charakterisiert.

$$g_V(\nu - \nu_0) = \int_{-\infty}^{\infty} g_D(\nu') \cdot g_L(\nu - \nu') d\nu' \quad (23)$$

Für das angegebene Faltungsintegral existiert keine analytische Lösung. Deshalb wird die Funktion durch unterschiedliche Verfahren, wie sie z. B. in den Referenzen [173–191] beschrieben werden, angenähert. Abbildung 2-2 zeigt einen Vergleich zwischen einem Gauß-, Lorentz- und Voigt-Profil, deren Fläche auf eins normiert ist, für gleiche Werte von Doppler- und Lorentz-Breite.

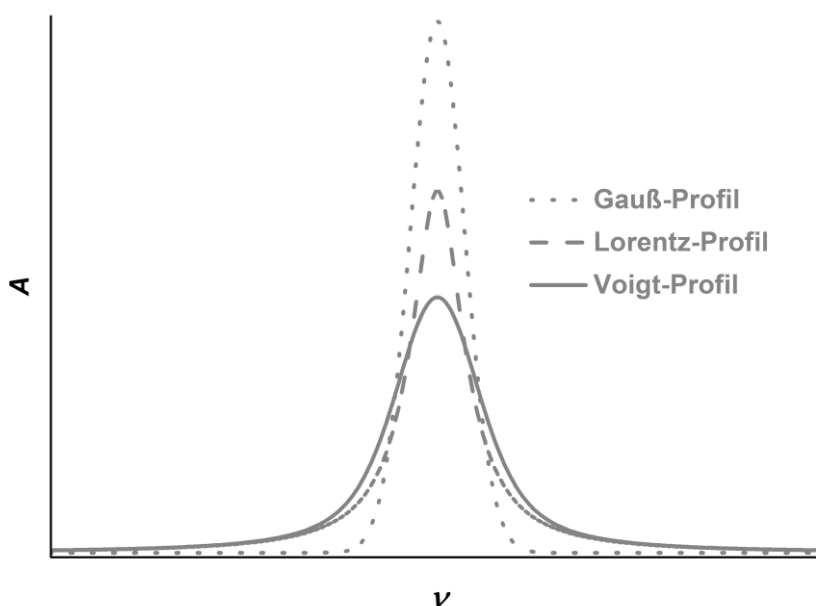


Abbildung 2-2. Vergleich von gängigen Linienmodellen. Die Linienfläche wurde bei allen Profilen auf eins normiert. Beim Voigt-Profil beträgt das Verhältnis von Lorentz- zu Doppler-Breite 1/1.

Die gezeigte Abbildung vermittelt ein Gefühl dafür, wieviel schmalere und höhere das Gauß-Profil als ein entsprechendes Lorentz-Profil ist. Das Voigt-Profil fällt bei gegebenem Verhältnis von Γ_L zu γ_D von 1/1 ebenfalls deutlich breiter aus als die Gauß-Funktion. Dessen Flügel werden hauptsächlich durch den Lorentz-Anteil bestimmt, während der Gauß-Anteil mehr zum Verlauf um das Zentrum herum beiträgt. Die Form des Voigt-Profils wird durch das Verhältnis von Γ_L zu γ_D maßgeblich beeinflusst. Ist dieses groß ($\Gamma_L \gg \gamma_D$), so ähnelt dessen Form stark der des Lorentz-Profils, ist es dagegen klein ($\Gamma_L \ll \gamma_D$), dann entspricht sie näherungsweise der einer Gauß-Verteilung. Das heißt nichts anderes, als dass die Linienform mit zunehmendem Druck vom Doppler-Regime über einen Bereich mit $\Gamma_L \approx \gamma_D$, wo beide Effekte großen Einfluss auf sie ausüben, allmählich in ein Lorentz-Regime übergeht. Daher ist es, je nach Zielsetzung, durch eine geeignete Wahl des Druckbereiches möglich, IR-Spektren in einem bevorzugten Regime zu messen.

Weitere Effekte und Linienmodelle höherer Ordnung

Neben den beschriebenen Verbreiterungsmechanismen können unter Umständen noch weitere Phänomene signifikant zur Form von Spektrallinien beitragen. Solche, die für die Messbedingungen, wie sie in dieser Studie vorliegen, relevant sein können, werden im Folgenden beschrieben. Hierzu gehört die Dicke-Schmälerung („Dicke-narrowing“) der Doppler-Breite [192]. Diese ist die Folge davon, dass Stöße auch eine Änderung der Flugrichtung des Absorbers verursachen und in der Summe eine Reduzierung seiner, aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung abgeleiteten, Geschwindigkeitskomponente bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Lichts bewirken [163]. Der Effekt ist aufgrund seiner erhöhten Effektivität besonders bei leichten Absorbern, wie H_2 , D_2 und H_2O [193–195], zu beobachten [162]. Er skaliert mit der Anzahl der Stöße und ist bei gegebener Temperatur proportional zum Druck des Gases. Im IR-Spektrum äußert sich ein signifikantes Auftreten der Dicke-Schmälerung durch einen Intensitätstransfer von den inneren Flügeln der Linie zu ihrem Zentrum, wodurch ihre Form etwas höher und schmaler als die des Voigt-Profiles ausfällt. Wird letzteres zur Modellierung des Übergangs verwendet, so ist damit eine W-förmige Residualstruktur im Absorbanzspektrum bzw. M-Form im Transmissionsspektrum verbunden.

Zur Einbeziehung der Dicke-Schmälerung wird das Voigt-Profil erweitert, wobei zwei grundsätzlich unterschiedliche Linienmodelle mit Abstand am häufigsten benutzt werden. Hierzu zählt das Galatry-Profil [196] und das Nelkin-Ghatak-Profil [163,197], welches auch als Rautian-Sobelman-Profil bezeichnet wird. Beim Modell von Galatry wird davon ausgegangen, dass der Absorber während der Stöße nur kleine Richtungsänderungen erfährt (weiche Stöße). In klassischer Vorstellung entspricht das dem Fall von schwerem Absorber und leichtem Stoßpartner. Die Näherung von Nelkin und Ghatak geht dagegen davon aus, dass Stöße zu einem vollständigen Verlust der Bewegungsrichtung, in Analogie zum Galatry-Modell auch als harte Stöße bezeichnet, führen, d.h. es kommt zu einer zufälligen Neuorientierung der Flugrichtung des Absorbers. Beiden Modellen gemeinsam ist, dass ein zusätzlicher Parameter zur Beschreibung der Rate an Stößen, welche eine Reorientierung des Absorbers zur Folge haben, eingeführt wird. Letzterer steht mit dem Diffusionskoeffizienten des Absorbers in der betreffenden Matrix im Zusammenhang. Wie außerdem leicht ersichtlich ist, können inelastische Stöße und solche, die eine Reorientierung verursachen, vollständig oder teilweise statistisch korreliert sein [198–200]. Wie stark die Korrelation ausfällt, ist eng mit dem Verhältnis des Ausmaßes der Stoßverschiebung zu dem der Stoßverbreiterung verknüpft: Aufgrund der erhöhten Abhängigkeit von γ und δ von den am Übergang beteiligten Rotationsquantenzahlen tritt sie besonders bei leichten Absorbern und dies mit steigendem J umso stärker in Erscheinung [162]. Die Korrelation äußert sich durch eine Asymmetrie der gemessenen Linie. Um der Rechnung zu tragen, wird z. B. das Nelkin-Ghatak-Modell um einen zusätzlichen Parameter, die Korrelationsrate der unterschiedlichen Stöße, erweitert [163,201–203].

Ein weiterer Effekt, welcher zu einer ähnlichen Residualstruktur bei der Voigt-Profil-Modellierung führen kann wie die Dicke-Schmälerung, ist die Geschwindigkeitsabhängigkeit („speed dependence“) der Relaxationsraten des Absorbers (GdR) [204–207]. Demnach hängt die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Lebensdauer eines angeregten Zustands durch Stöße ändert, von der relativen Geschwindigkeit der beiden Stoßpartner ab. Folglich existiert zu jeder infinitesimalen Geschwindigkeitskomponente eine eigene dazugehörige Lorentz-Breite sowie Verschiebung der Linienposition und das beobachtete Linienprofil entspricht einer statistisch gewichteten Überlagerung der einzelnen Beiträge. Hierbei ergibt sich aus der Überlagerung der Lorentz-Breiten eine symmetrische Schmälerung der Linienform, wohingegen die Überlagerung der unterschiedlichen Verschiebungen, bedingt durch die Asymmetrie der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, zu ihrer asymmetrischen Verbreiterung führt [162,208,209]. Da die Stoßeffekte mit steigender Anzahl an Stößen zunehmen, wird auch die GdR-bedingte W-Struktur bei der Voigt-Profil-Modellierung mit steigendem Druck breiter. Aufgrund der breiteren Geschwindigkeitsverteilung tritt das Ausmaß der GdR mit zunehmender Temperatur ebenfalls stärker in Erscheinung aus. Eine analoge Überlegung gilt auch für das Ausmaß der GdR in Abhängigkeit der Absorbermasse.

Zur Berücksichtigung der GdR wurden ausgehend vom Voigt-Profil bis zum teilweise korrelierten Nelkin-Gathak-Profil [163,201,203] unterschiedliche Modelle [201–203,207,210–220] entwickelt. Hierbei hat sich eine quadratische Beschreibung [201,218–222] durchgesetzt, weil sie zu einfacheren mathematischen Formulierungen führt [223] als andere Näherungen [213,214,218]. Auf dieser basiert auch das kürzlich von der IUPAC vorrangig zur Modellierung der IR-Übergänge von H_2O vorgeschlagene [166] Hartmann-Tran-Profil („partially-Correlated quadratic-Speed-Dependent Hard-Collision Profile“: pCqSDHCP) [224,225], welches sich durch eine unterschiedliche Berücksichtigung der GdR vom GdR erweiterten teilweise korrelierten Nelkin-Gathak-Profil unterscheidet.

Neben den bereits erwähnten Phänomenen kann mit zunehmender Anzahl an Stößen noch ein weiterer Effekt an Bedeutung gewinnen. Dies ist die Linienkopplung („line mixing“) [162,226]. Sie entspricht stoßinduzierten Populationstransfers zwischen unterschiedlichen Zuständen des Absorbers, d.h. der Absorber wechselt unmittelbar bevor sowie unmittelbar nach der Absorption seinen Zustand, wodurch der Zustand zu Beginn und zum Ende des eben beschriebenen Prozesses statistisch zur Intensität des Übergangs beiträgt. Die Linienkopplung skaliert mit dem Betrag der Energiedifferenz der Zustände. Deshalb ist sie vor allem zwischen eng benachbarten und/oder stark stoßverbreiterten Linien, besonders wenn Γ_L von ähnlicher Größenordnung oder größer wie die Energiedifferenz ist, zu beobachten. Ihr Auftreten hängt jedoch auch von der Effektivität des Populationstransfers ab, welcher umso wahrscheinlicher wird, je ähnlicher sich die darin involvierten Teilchenzustände sind. Da ein Transfer von intensiveren Übergängen zu weniger intensiven wahrscheinlicher ist, führt die Linienkopplung zu einer asymmetrischen Linienform, sofern die Übergänge unterschiedliche Intensität besitzen. Außerdem führt sie zu einer generellen Umverteilung der Intensität von fernen Linienflügeln zu den nahen Flügeln und dem Zentrum des Übergangs, wodurch die Intensität eng beinander

liegender Linienzentren sowie der Mulde zwischen ihnen zunimmt [162]. Zur Beschreibung der Linienkopplung wird oft die Näherung 1.Ordnung von Rosenkranz [227] verwendet. Diese geht von schwacher Überlagerung der Linien aus und führt einen zusätzlichen Parameter zur Beschreibung der Stärke der Kopplung pro Druckeinheit ein. Nachteil dieser Näherung ist eine schwierige Abschätzung der damit verbundenen Unsicherheit [162,228], sofern Vergleichsdaten aus Rechnungen fehlen.

Im Falle einer signifikanten Ausprägung der beschriebenen Effekte und eines hohen S/R-Verhältnisses in den gemessenen IR-Spektren ($\gg 1000$) ermöglichen die vorgestellten Linienmodelle höherer Ordnung, nicht zuletzt aufgrund ihrer größeren Anzahl an freien Parametern, welche z. B. beim Hartmann-Tran-Profil sieben beträgt, eine insgesamt bessere Anpassung eines synthetischen Modells an die Messdaten. Allerdings ist die physikalische Bedeutung der zusätzlich eingeführten Parameter in manchen Fällen fraglich. So ist die quadratische Näherung der GdR im Hartman-Tran-Profil für schwere Absorber und leichte Stoßpartner, d.h. eigentlich nur für das Galatry-Modell, zutreffend und entspricht weniger einer realitätsnahen Beschreibung als z. B. ihre Definition über die hypergeometrische Funktion [223,229,230]. In der Folge kann dies auch zu einer unrealistischen Rate an Reorientierungsstößen führen [166,231]. Außerdem stellen die zusätzlichen freien Parameter bei Modellen höherer Ordnung den Anwender vor weitere Schwierigkeiten: Zum einen können die zusätzlichen Parameter aufgrund des endlichen S/R-Verhältnisses in den gemessenen Spektren oft nur mit einer relativ großen Unsicherheit bestimmt werden. Umso schwieriger gestaltet sich folglich auch die notwendige Beschreibung ihrer Temperaturabhängigkeit. Zum zweiten lässt sich die Korrelation zwischen den Parametern zur Beschreibung der Dicke-Schmälerung und der GdR bisher nur über ein Multispektren-Fit verringern [166,232]. Im Gegensatz zu einer einzelnen nichtlinearen Regression [233] gestaltet sich die Definition einer Kenngröße, welche, ähnlich wie die Standardabweichung, die Streuung der Messergebnisse um einen Erwartungswert beschreibt, bei der gleichzeitigen Modellierung von mehreren Spektren allerdings als sehr komplex und hat, nach bestem Wissen, noch zu keinem metrologisch validierten Ansatz geführt. Die Abschätzung der Unsicherheiten von gefitteten Parametern ist folglich – aus metrologischer Sicht – eine noch immer ungelöste Aufgabe und deshalb nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2.3. FTIR-Spektroskopie

Die Erläuterung der Funktionsweise von FTIR-Spektrometern und der dabei auftretenden Instrumenteneffekte wird in den beiden folgenden Abschnitten in Kürze ausgeführt. Für eine umfassende theoretische Beschreibung wird an dieser Stelle auf die Fachliteratur, wie z. B. Referenz [234], verwiesen.

2.3.1. Aufbau und Funktionsprinzip eines FTIR-Spektrometers

Das Funktionsprinzip eines FTIR-Spektrometers basiert auf der Interferenz von Infrarot-Strahlung. Neben einer Lichtquelle, einer Messzelle, einem Detektor sowie einer elektronischen Steuer- und Datenerfassungseinheit stellt ein Interferometer die Hauptkomponente des Gerätes dar. Dessen Bauweise entspricht zumeist der eines Michelson-Interferometers, wie sie in Abbildung 2-3 dargestellt ist. Das Michelson-Interferometer besteht aus einem Strahlteiler sowie einem fest verbauten und einem verfahrbaren Spiegel. Letzterer wird zusammen mit der motorischen Verfahrereinheit auch als Scanner bezeichnet.

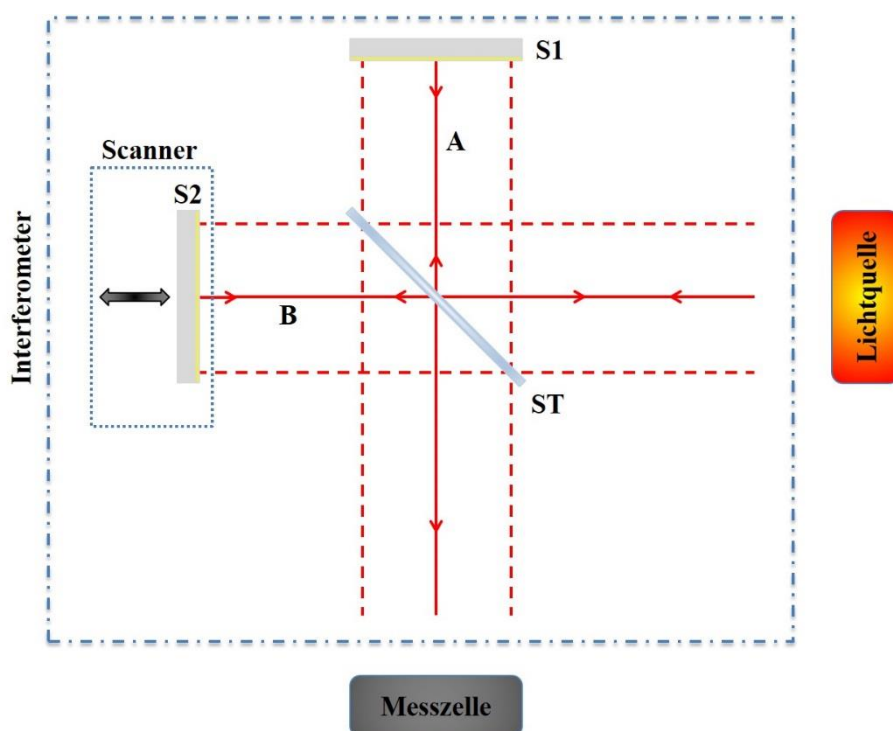


Abbildung 2-3. Vereinfachte Darstellung des optischen Strahlengangs in einem Michelson-Interferometer.

Im Betrieb wird das von der IR-Lichtquelle emittierte elektromagnetische Kontinuum über eine Eingangsapertur in das Michelson-Interferometer eingeleitet. Der einfallende Lichtstrahl wird darin mithilfe eines Spiegelaufbaus kollimiert und anschließend durch den Strahlteiler ST in zwei Teilstrahlen A und B möglichst gleicher Intensität zerlegt, wobei einer dieser beiden zum festen Spiegel S1 reflektiert und der andere in Richtung des beweglichen Spiegels S2 transmittiert wird. Nach Durchlaufen der konstanten bzw. variablen Strecke recombiniert die beiden Teilstrahlen am Strahlteiler und es kommt zur Interferenz. Ein Teil der interferierenden Strahlung gelangt hierbei durch Transmission bzw. Reflexion in Richtung Messzelle und erreicht diese nach Passieren eines weiteren Spiegelaufbaus sowie einer Ausgangsapertur in Form eines fokussierten Lichtstrahls. Nachdem letzterer die Messzelle durchlaufen hat, wird er schließlich mithilfe einer Spiegelkonstruktion auf den Detektor fokussiert, wo seine Intensität erfasst wird. Im Verlaufe der Messung wird der Scannerspiegel, aus-

gehend vom gleichen Abstand der beiden Interferometerspiegel zum Strahlteiler, zu größerem Abstand hin verfahren, wobei die Scannerposition mithilfe eines Referenzlasers, für gewöhnlich einem HeNe-Laser, gesteuert wird. Beim Verfahren wird das Interferenzmuster des Infrarot-Kontinuums als Funktion der optischen Weglängendifferenz, d.h. der Differenz zwischen variabler und konstanter Strecke, welche von dem Teilstrahlen A bzw. B durchlaufen werden, registriert. Das aufgezeichnete Signal setzt sich aus einer konstanten Komponente, welche von der Steuer- und Datenerfassungseinheit entfernt wird, sowie einem variablen Anteil, dem sogenannten Interferogramm, zusammen.

Das Interferogramm entspricht seinerseits der Überlagerung der Interferenzmuster einzelner Wellenlängen, wobei jedes individuelle Interferenzmuster im Idealfall durch eine Cosinus-Funktion charakterisiert ist. Am Startpunkt der Aufzeichnung interferieren alle Wellenlängen konstruktiv. Ob die Interferenz für eine bestimmte Wellenlänge beim weiteren Verfahren konstruktiv oder destruktiv ausfällt hängt von der jeweiligen Phasenverschiebung, d.h. von der Weglängendifferenz und der Wellenlänge der Strahlung selbst, ab: Entspricht die Weglängendifferenz einem ganzzahligen Mehrfachen der Wellenlänge, so ist die Interferenz vollständig konstruktiv. Bei einem ungeraden ganzzahligen Mehrfachen der halben Wellenlänge, ist sie dagegen vollständig destruktiv. Das Interferogramm eines Kontinuums besitzt demnach die Form eines diracförmigen Ausschlags um seinen Startpunkt, auf welchen mit zunehmender Weglängendifferenz abfallende Modulationen folgen. Im Idealfall ist das Interferogramm symmetrisch um den Startpunkt, weshalb es für die gewünschte Weglängendifferenz gewöhnlich nur einseitig (nur positive Weglängendifferenz) aufgezeichnet wird. Die maximal vermessene Weglängendifferenz bestimmt die Auflösung des daraus erhaltenen Spektrums: Die Auflösung ist umso höher, je länger die gewählte Weglängendifferenz ist.

Vor der Fourier-Transformation muss das Interferogramm noch einer Phasenkorrektur unterzogen werden, um die darin in Form von Sinus-Komponenten auftretenden Phasenfehler, welche sich z. B. durch Abtastfehler und elektronische Filter ergeben [234], zu minimieren. Aus diesem Grunde wird die Datenerfassung bei der Aufzeichnung des Interferogramms zusätzlich zu einem kleinen Bereich negativer Weglängendifferenz ausgedehnt. Der beidseitige Teilbereich mit positiver und negativer Weglängendifferenz gleicher Länge wird auch als Phaseninterferogramm bezeichnet. Durch Fourier-Transformation wird aus diesem ein niedrigaufgelöstes Phasenspektrum berechnet. Mit dessen Hilfe wird anschließend der Phasenwinkel bestimmt und die Phasenkorrektur des Interferogramms durchgeführt.

Aus dem phasenkorrigierten Interferogramm wird schließlich das FTIR-Spektrum unter Anwendung der diskreten Fourier-Transformation berechnet. Zur Minimierung der Rechenzeit wird geläufig der Cooley-Tukey-Algorithmus [235] angewandt. Dieser setzt voraus, dass die Anzahl der im Interferogramm diskret erfassten Datenpunkte einer Potenz von zwei entspricht. Da die Anzahl vermessener Punkte durch die gewählte maximale Weglängendifferenz sowie die Wellenlänge des Referenzlasers bestimmt wird und dem erforderlichen Kriterium für gewöhnlich nicht entspricht, wird die fehlende

Anzahl an Ziffern in Form von Nullen an das Ende des Interferogramms angefügt. Die Prozedur wird auch als Zerofilling bezeichnet. Die Auswirkungen dieser Operation entsprechen einer Interpolation der Datenpunkte in der Frequenz-Domäne. Beim Zerofilling kann das Interferogramm auch um eine höhere Anzahl von Nullen ergänzt werden als dies erforderlich ist, um eine noch häufigere Interpolation der Datenpunkte im Spektrum zu erhalten.

2.3.2. Instrumenteneffekte

Die endliche Weglängendifferenz bei der Aufzeichnung des Interferogramms entspricht, mathematisch betrachtet, seiner Multiplikation mit einer Rechteckfunktion, welche im Bereich vermessener Weglängendifferenzen den Wert 1 und außerhalb davon den Wert 0 besitzt. In der Frequenz-Domäne resultiert hieraus eine Faltung des Spektrums mit der Fourier-Transformierten der Rechteckfunktion, der sinc-Funktion $2\Delta x \sin(2\Delta x \nu) / 2\Delta x \nu$ mit Δx als maximale Weglängendifferenz und ν als Wellenzahl der elektromagnetischen Strahlung. Die Form der sinc-Funktion ist in Abbildung 2-4 veranschaulicht.

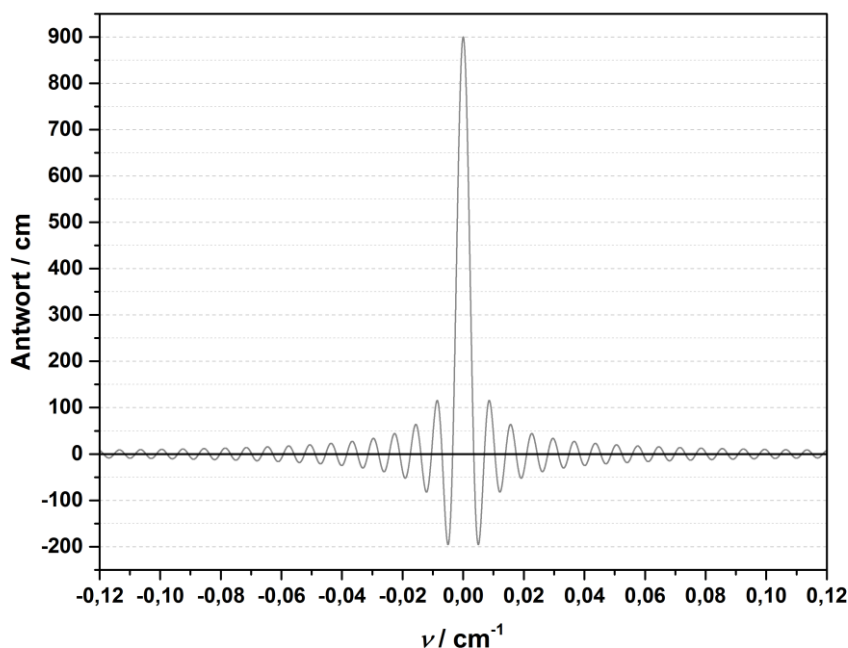


Abbildung 2-4. Sinc-Funktion für die in der vorliegenden Studie verwendete maximale optische Weglängendifferenz von 450 cm^{-1} .

Die beschriebene Faltung führt zu einer Verbreiterung von Spektrallinien sowie zu einem Intensitätstransfer zu negativen Werten und folglich zu einer Verfälschung der gemessenen Breiten bzw. Flächen von Spektralübergängen. Dieser Aspekt muss bei der Bestimmung von Linienparametern berücksichtigt werden: Um die Nebenextrema der sinc-Funktion zu reduzieren werden oft Apodisationsfunktionen verwendet, mit denen das aufgezeichnete Interferogramm gewichtet wird. Der Nachteil besteht jedoch darin, dass diese zu einer stärkeren Verbreiterung der Spektrallinien führen als die

sinc-Funktion. Aus diesem Grunde liegt eine naheliegende Lösung in einer nachträglichen Entfaltung des zu modellierenden Spektrums mit der zuvor bestimmten Instrumentenfunktion des verwendeten Spektrometers.

Die Gestalt der Instrumentenfunktion wird bei präziser Justierung des Strahlengangs maßgeblich durch die maximale Weglängendifferenz und somit durch die Form der sinc-Funktion bestimmt. Weitere signifikante Einflüsse auf die Instrumentenfunktion ergeben sich zudem durch Phasenfehler und die Ausdehnung des kollimierten Lichtstrahls: Während Phasenfehler zur asymmetrischen Verzerrung der Instrumentenfunktion führen, bewirkt die endliche Ausdehnung des Lichtstrahls die Faltung des Interferogramms mit einer Wichtungsfunktion und wird daher auch als Selbst-Apodisation bezeichnet. Die Selbst-Apodisation ist wellenzahlabhängig und limitiert die maximal erreichbare Auflösung für eine gegebene Aperturweite. Sie rührt von der radialen Intensitätsverteilung des Strahlquerschnitts, welche dem Beugungsmuster an einer Lochblende ähnlich ist und mithilfe einer sinc-Funktion beschrieben werden kann. Die radiale Intensitätsverteilung ist ihrerseits durch die Strahldivergenz, d.h. dadurch, dass der Lichtstrahl nicht perfekt kollimiert ist, im Interferometer bedingt [234]. Die beschriebene Strahldivergenz führt außerdem zu einer Verschiebung der Wellenzahl von off-axis Strahlen im Vergleich zu on-axis Strahlen, weil diese eine unterschiedlich lange Wegstrecke im Interferometer zurücklegen.

3. FTIR-Infrastruktur

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die im Rahmen dieser Arbeit an den FTIR-Messaufbau gestellten Anforderungen zusammengefasst und spezielle Kriterien für die einzelnen Komponenten abgeleitet. Im zweiten Teil wird das für die Messungen an N_2O benutzte, höchstauflösende FTIR-Spektrometer vorgestellt. Anschließend folgt die Beschreibung und Charakterisierung der beiden verwendeten Gaszellen, von denen eine kommerziell erworben und an das Messsystem adaptiert, die zweite jedoch speziell für diesen Messaufbau in Zusammenarbeit mit PTB-Kollegen entwickelt wurde. Danach werden die Funktionsweise der für die Druck- und Temperaturmessung der N_2O -Proben verwendeten Messketten erläutert wie auch ihre Spezifikationen und Details zu ihrer Kalibrierung bzw. ihrem Vergleich mit kalibrierten Messketten wiedergegeben. Abschließend erfolgt die Beschreibung des für diesen Aufbau eigens konstruierten Gashandling-Systems.

3.1. Anforderungen an die Messapparatur

FTIR-Spektrometer

Die genaue Bestimmung der spektralen Referenzdaten erforderte den Einsatz eines messtechnisch gut charakterisierten und robusten FTIR-Systems, das in seiner Handhabung einfach und effizient gestaltet war. Mit dem System sollte der komplette Spektralbereich der N_2O -TCCON-Bande [145] unter stabilen und reproduzierbaren Bedingungen simultan vermessen werden können. Die Bestimmung von Linienparametern durch Modellierung der gemessenen Linienprofile und die damit verbundene Anforderung, jede Linie durch möglichst viele gemessene Datenpunkte zu charakterisieren, machte ferner ein besonders hochauflösendes FTIR-Spektrometer als Herzstück des aufzubauenden Setups notwendig. Zwecks einer besseren Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die TCCON-Messungen empfahl sich ein baugleiches Gerät wie sie auch vom Fernerkundungsnetzwerk eingesetzt werden. Außerdem erforderte die Anwendung des FTIR-Spektrometers im Rahmen des EUMETRISPEC-Projektes [236], dass es für die Vermessung von einem möglichst breiten Spektralbereich ausgelegt war, damit auch für andere Detektionsfenster von N_2O , wie z. B. das NDACC-Fenster zwischen $2481,30\text{ cm}^{-1}$ und $2482,60\text{ cm}^{-1}$ [119], oder für Detektionsfenster anderer Zielspezies Referenzdaten bestimmt werden konnten.

Optische Gaszellen

Für die Referenzdatenbestimmung mit dem ausgewählten FTIR-Spektrometer war es zudem notwendig, optische Messzellen für Gasphasenmessungen zu entwickeln bzw. kommerzielle Zellen an das Messsystem zu adaptieren. Die Anforderungen waren hierbei vor allem die Auslegung der Zellkonstruktion und der Materialien auf die Verwendbarkeit im atmosphärisch relevanten Druckbereich

von etwa 0 hPa bis 1100 hPa sowie eine effektive Temperaturstabilisierung der Gasprobe im Bereich der HITRAN-Referenztemperatur von 296 K [143]. Um den Einfluss von Temperaturinhomogenitäten entlang der Zelle sowie der Temperaturschwankung während des Messverlaufs auf die zu bestimmenden Linienparameter möglichst gering zu gestalten, durfte ihr relativer Betrag einige Promille des Absolutwertes der Proben temperatur nicht überschreiten. Außerdem musste die Zelle eine ausreichende Dichtigkeit aufweisen, um leakagebedingte Druckschwankungen wie auch Änderungen der Probenzusammensetzung auf einem minimalen Niveau zu halten. Soweit möglich, war es zudem wünschenswert, den gesamten atmosphärischen Temperaturbereich von etwa 200 K bis 320 K für Messungen mit den in dieser Arbeit verwendeten Zellen zugänglich zu machen.

Eine spezifische Anforderung an die Messzellen seitens der anvisierten Spektralbande war die Auslegung des Transmissionsbereiches ihrer Fenster sowie ihrer Absorptionsweglänge – im Folgenden vereinfacht als optische Länge der Zelle bezeichnet. Letztere musste so gewählt werden, damit die Spektrallinien der TCCON-Bande über einen möglichst breiten Bereich des atmosphärischen Druckfensters, d.h. sowohl bei sehr niedrigem Druck um 1 hPa als auch bei mittlerem Druck von mehreren Hundert hPa bis zum Atmosphärendruck, mit ausreichend starker Absorption und somit mit ausreichendem S/R-Verhältnis vermessen werden konnten. Gleichzeitig sollten jedoch auch sättigungsnahe Absorptionsbereiche der Linien vermieden werden. Die optische Länge selbst sollte zudem mit ausreichender Genauigkeit vermessen werden können. Als Zielsetzung wurde hierbei eine erweiterte relative Messunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor [152] $k = 2$ im niedrigen Promillebereich herausgegeben. Der Erweiterungsfaktor k ist in diesem Zusammenhang ein Zahlenfaktor, welcher mit der Standardunsicherheit des besten Schätzwertes der untersuchten Größe multipliziert wird, um einen erweiterten Unsicherheitsbereich um diesen herum zu erhalten. Wird eine statistische Normalverteilung der Messwerte angenommen, so beschreibt die erweiterte Unsicherheit mit $k = 2$ einen Wertebereich, welcher ca. 95 % der Zahlenwerte umfasst, die der Größe vernünftigerweise zugeordnet werden können [155,156]. Sofern der Erweiterungsfaktor nicht explizit angegeben ist, ist im weiteren Verlauf dieser Arbeit stets $k = 2$ gemeint, wenn die erweiterte Unsicherheit einer Größe thematisiert wird.

Druck- und Temperaturmessung

Die verlässliche Bestimmung von Linienparametern erforderte auch eine besonders genaue Messung der intensiven Zustandsgrößen Druck und Temperatur. Bisherige Erfahrungswerte in der Arbeitsgruppe wie auch der Austausch mit den entsprechenden Fachabteilungen der PTB zeigten, dass Druck- und Temperaturmessungen mit erweiterten Unsicherheiten um etwa 1 % und darunter (Druck) bzw. etwa 0,5 K unter den gegebenen Bedingungen im Bereich des Möglichen lagen. Zu Beginn dieser Arbeit wurden deshalb erweiterte relative Unsicherheiten im Subprozent-Bereich als Zielanforderung an die Messung der beiden Zustandsgrößen gestellt. Diesbezüglich war zu beachten,

dass sich die abgeschätzten Messunsicherheiten durch eine bis auf das nationale Primärnormal metrologisch rückgeführte Kalibrierung der Sensoren im Vergleich zu Herstellerangaben, welche nicht zwingend derselben Rückführung unterliegen, signifikant erhöhen können. Demgemäß war sicherzustellen, dass Druck- und Temperaturmessketten verwendet wurden, die gemäß ihrer Herstellerspezifikation wie auch der Erfahrung der PTB-Fachlaboratorien die gestellten Anforderungen deutlich erfüllten und diese gegen Gebrauchsnormale der PTB bzw. anderer nationaler Metrologieinstitute kalibriert oder zumindest mit auf diese Art und Weise kalibrierten Geräten verglichen wurden.

Handhabung von Gasproben

Nicht zuletzt musste eine Verbindungseinheit zwischen den benutzten Messzellen, den verwendeten Drucksensoren, den Gasreservoirs und einer für die Messungen benötigten Pumpe ein System zur Handhabung von Gasproben konzipiert und konstruiert werden. In Verbindung mit den Gasreservoirs und der Pumpe sollte dieses dem Befüllen und Evakuieren der Messzellen dienen. Das entwickelte System sollte die Handhabung der Gasproben am FTIR-Aufbau möglichst einfach und zeiteffizient gestalten, zugleich aber adaptiv in seiner Ausführung, räumlich flexibel und möglichst vielseitig in seiner Anwendung sein.

3.2. FTIR-Spektrometer Bruker IFS 125HR

Die Vermessung der N₂O-TCCON-Bande wurde in der vorliegenden Arbeit mit dem Bruker IFS 125HR FTIR-Spektrometer [237] der PTB durchgeführt. Das IFS 125HR ist das FTIR-Spektrometermodell mit der weltweit höchsten kommerziell erhältlichen Spektralauflösung. Mit dem Gerät lassen sich Absorptionsspektren mit nominellen Auflösungen bis zu 0,0015 cm⁻¹ messen. In der erworbenen Version ist das IFS 125 HR für Messungen im weiten Spektralbereich von ca. 0,6 µm bis 16,6 µm und somit für die Bestimmung spektraler Linienparametern im nahen und mittleren Infrarot sowie auch darüber hinaus ausgelegt. Das IFS 125 wird bereits seit Jahren im Rahmen der Fernerkundungsmessungen vom TCCON selbst – wie auch sein Vorgängermodell IFS 120 vom NDACC – eingesetzt und ist u. a. durch regelmäßige interne Vergleiche innerhalb der Netzwerke im Hinblick auf Zuverlässigkeit und Robustheit ausreichend erprobt worden [127,238,239]. Neben der herausragenden Auflösung des Gerätes war dies das ausschlaggebende Kriterium bei der Spektrometerauswahl. Zugleich ermöglichte die Verwendung des gleichen Modells wie TCCON auch eine bessere Übertragbarkeit der Referenzdaten auf dessen Fernerkundungsmessungen. Das IFS 125HR erfüllte somit alle in Abschnitt 3.1 genannten Kriterien und bot somit die optimalen Voraussetzungen zur Erfüllung der gesetzten Ziele. Das Spektrometer einschließlich der weiteren Infrastruktur ist in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 gezeigt.

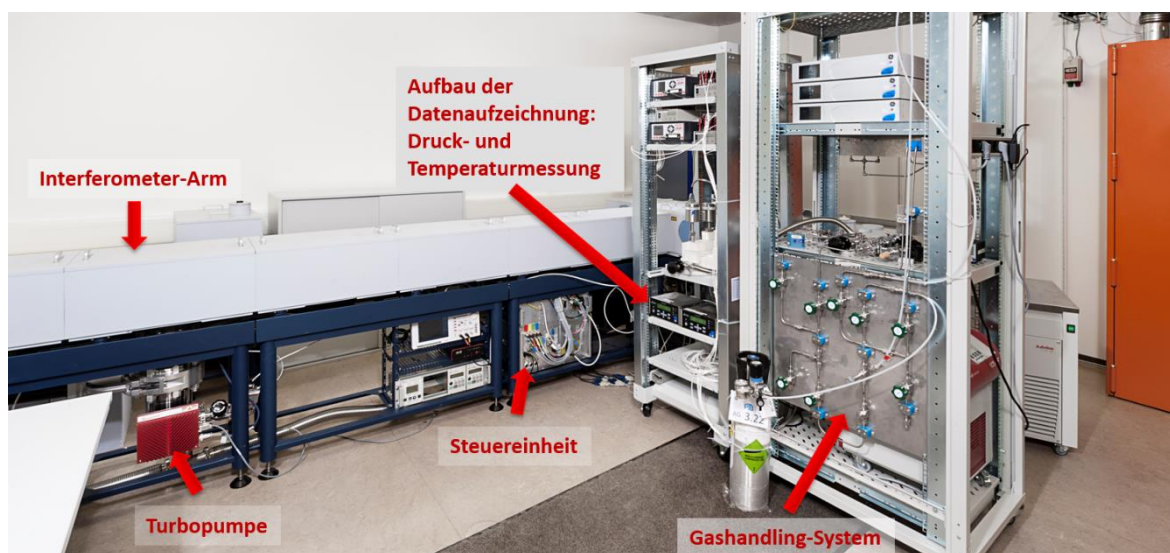


Abbildung 3-1. Experimenteller Versuchsaufbau um das Bruker IFS 125HR FTIR-Spektrometer. Stand: Februar 2014. Quelle: Bildstelle, PTB.

In der linken Hälfte von Abbildung 3-1 sind der lange Interferometer-Arm, im rechten Teil des Bildes die Gestelle mit den Druck- und Temperaturmessketten (linkes Gestell) sowie dem Gashandling-System (rechtes Gestell) zu sehen. Abbildung 3-2 zeigt den Messaufbau aus einer anderen Perspektive mit dem restlichen Teil des Spektrometers und dem Tiefkälteumwälzthermostat.



Abbildung 3-2. Experimenteller Aufbau um das Bruker IFS 125HR FTIR-Spektrometer. Stand: Februar 2014. Quelle: Bildstelle, PTB.

Bei den durchgeführten FTIR-Messungen wurde das Spektrometer in folgender Konfiguration verwendet: Als Lichtquelle diente eine Wolfram-Lampe. Der Durchmesser des Lichtstrahls wurde durch eine Apertur der nominellen Weite von 0,5 mm begrenzt. Im Michelson-Interferometer wurde ein CaF_2 -Strahlteiler verwendet. Die Position des Scannerspiegels wurde durch den Einsatz eines HeNe-Lasers mit der Wellenlänge von 632,8 nm gesteuert. Die maximale optische Weglängendifferenz der beiden Teilstrahlen lag bei 4,5 m. Die nominelle Auflösung der gemessenen Spektren betrug somit

0,002 cm⁻¹ (0,9/4,5 m). Zur Steigerung des S/R-Verhältnisses in den Spektren wurde zwischen der Messzelle und der verwendeten InGaAs-Diode ein optischer Bandpass-Filter (Thorlabs) mit einer zentralen Wellenlänge von 2,25 µm und einer vollen Halbwertsbreite (FWHM) von 0,5 µm im Strahlengang verbaut. Die Reflexionseigenschaften aller verbauten Spiegel waren durch eine Beschichtung mit Gold für Infrarot-Messungen optimiert. Die Bedienung des Spektrometers erfolgte über einen Steuerrechner mithilfe der mitgelieferten Software OPUS (Bruker) [240] der Versionen 6.5 und 7.0. Die genannten Einstellungen sind in Tabelle 3-1 übersichtshalber zusammengefasst.

Tabelle 3-1. Verwendete Konfiguration des Bruker IFS 125HR FTIR-Spektrometers.

Komponente	Spezifikation
Spektrometer	Bruker IFS 125HR
Lichtquelle	NIR (Wolfram-Lampe)
Spiegel	Goldbeschichtung
Strahlteiler	Ca ₂ F
Interferometersteuerung	HeNe-Laser
Optischer Filter	Thorlabs 2,25 µm Bandpass (FWHM 0,5 µm)
Detektor	InGaAs-Diode (Raumtemperatur)
Vorverstärker	B
Nominelle Apertur	0,5 mm
Maximale Weglängendifferenz	4,5 m
Nominelle Auflösung	0,002 cm ⁻¹ (0,9/4,5 m)
Scannergeschwindigkeit	40 kHz
Apodisation	Boxcar
Phasen-Korrektur	Mertz-Algorithmus
Zerofilling-Faktor	2
Spektrometer-Vakuum	< 10 ⁻⁴ hPa

Um störende Absorption seitens atmosphärischem CO₂ und H₂O zu vermeiden, wurde das gesamte Spektrometer während der durchgeführten FTIR-Messreihen mithilfe von zwei Turbomolekularpumpen dauerhaft bis auf ein Vakuum von < 1·10⁻⁴ hPa evakuiert. Diese wurden an den vorgesehenen Positionen unterhalb des Scannerarms bzw. der Probenkammer des Gerätes angebracht. Eine Scrollpumpe lieferte hierbei das für die Turbopumpen notwendige Vorvakuum. Hierdurch konnte das Spektrometervakuum um mehr als den Faktor 100 gegenüber der kommerziellen Variante (< 2·10⁻² hPa) [241] verbessert [242] werden. Die hervorragende Qualität des so erzeugten Vakuums ermöglichte FTIR-Messungen, die im aufgenommenen Spektralbereich frei von parasitärer Absorption waren (s. Abbildung 5-32 und Abbildung 5-33). Selbst die stärksten H₂O- und CO₂-Übergänge im gesamten zugänglichen Spektralbereich konnten so auf Absorbanzwerte < 1·10⁻³ reduziert werden.

3.3. Kupferzelle

Zur Vermessung der TCCON-Bande im mittleren Druckbereich von etwa 50 hPa bis hin zu etwa 1500 hPa wurde eine optische Singlepass-Zelle verwendet, welche in Zusammenarbeit mit PTB-Kollegen, insbesondere Anton Serdyukov, für den Einsatz im Vakuum des IFS 125HR entwickelt [243] worden war (s. Abbildung 3-3).

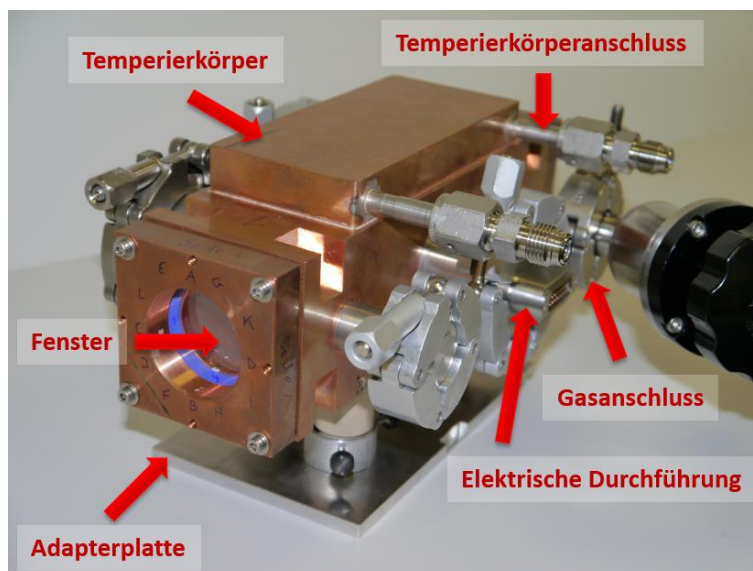


Abbildung 3-3. Für den Einsatz im Vakuum des IFS 125HR konstruierte Singlepass-Zelle. Stand: April 2014. Quelle: Jens Brunzendorf, PTB.

Die Ausmaße der konstruierten Messzelle erlauben es, diese direkt im Strahlengang der Probenkammer zu platzieren, ohne dass es einer Transferoptik bedarf. Die Zelle mit einer nominellen optischen Länge L_N von 21 cm besteht aus einem massiven Kupferblock und hat einen zylinderförmigen Probenraum mit einem Durchmesser von 35 mm. Als optische Fenster wurden Saphir-Scheiben mit einer Dicke von 5 mm, einem Durchmesser von 50 mm und einem Keilwinkel von 6 mrad verwendet. Jedes Fenster wurde mithilfe eines Kupferflansches und einer über einen weiten Temperaturbereich verwendbaren Silikon-Dichtung an der Zelle vakuumdicht montiert. Das Dichtungsprinzip wurde unter Berücksichtigung des Einsatzes der Zelle im Vakuum so ausgelegt, dass unterschiedliche Fülldrücke einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Änderung der optischen Länge zwischen den beiden Fenstern haben. Dieses wurde erreicht, indem die Saphir-Fenster an ihrer äußeren Seite direkt auf dem Kupferflansch aufliegen. Saphir hat in diesem Zusammenhang den Vorteil der hohen mechanischen Strapazierfähigkeit und liefert somit die grundlegende Basis für eine ausreichende Abdichtung der Zelle. Da Saphir zudem gute Transmissionseigenschaften im Spektralbereich von ca. 0,3 μm bis 4,0 μm von über 80 % aufweist, ermöglichte dessen Auswahl als Fenstermaterial ein breites Einsatzspektrum der entwickelten Messzelle. Das Verkeilen der Fenster diente dazu, die Retroreflexionen des Lichtstrahls innerhalb der Zelle und die sich daraus ergebende Schwingungsmodulation des Untergrunds in den gemessenen Intensitätsspektren zu minimieren.

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit lag auf der Anbindung der Singlepass-Zelle an das konstruierte Gashandling-System (s. Abschnitt 3.9), ihrer Ausstattung mit Sensoren für die Messung des Gasdrucks und der Temperatur sowie auf der Sicherstellung ihrer externen Temperaturregulierung. Hierzu wurden beiderseits der optischen Achse der Messzelle insgesamt fünf ISO-KF-Anschlüsse integriert. Ihre Anzahl und räumliche Lage wurden hierbei so ausgelegt, dass die Zelle nicht nur bei statischen Gasmessungen, sondern zukünftig auch bei Messungen im Gasflussbetrieb zum Einsatz kommen kann. Weiterhin wurden bei den ISO-KF-Anschlüssen die geläufigen Viton-Dichtungen durch Aluminiumdichtungen ersetzt, welches den Einsatz der Zelle über einen insgesamt größeren Temperaturbereich erlaubt und hierbei eine insgesamt bessere Abdichtung des Probenvolumens gewährleistet. Bei den durchgeführten FTIR-Messungen diente ein ISO-KF16-Anschluss zur Druckmessung sowie zum Befüllen und Evakuieren der Gaszelle. Dieser wurde über einen Edelstahl-Wellenschlauch mit der Gasdurchführung in der speziell für die Probenkammer des IFS 12HR angefertigten Seitenplatte und somit mit dem von der gegenüberliegenden Seite daran angekoppelten Gashandling-System verbunden. Ein ISO-KF40-Anschluss auf Höhe des halben optischen Weges wurde für den Einbau eines Sensors zur direkten Messung der Gastemperatur benutzt. Weitere Temperatursensoren wurden in vorgefertigte Bohrungen im Zellblock selbst integriert (s. a. Abschnitt 3.7). In Abbildung 3-4 ist die Zelle, wie sie für die FTIR-Messungen in die Probenkammer eingebaut wurde, zu sehen.

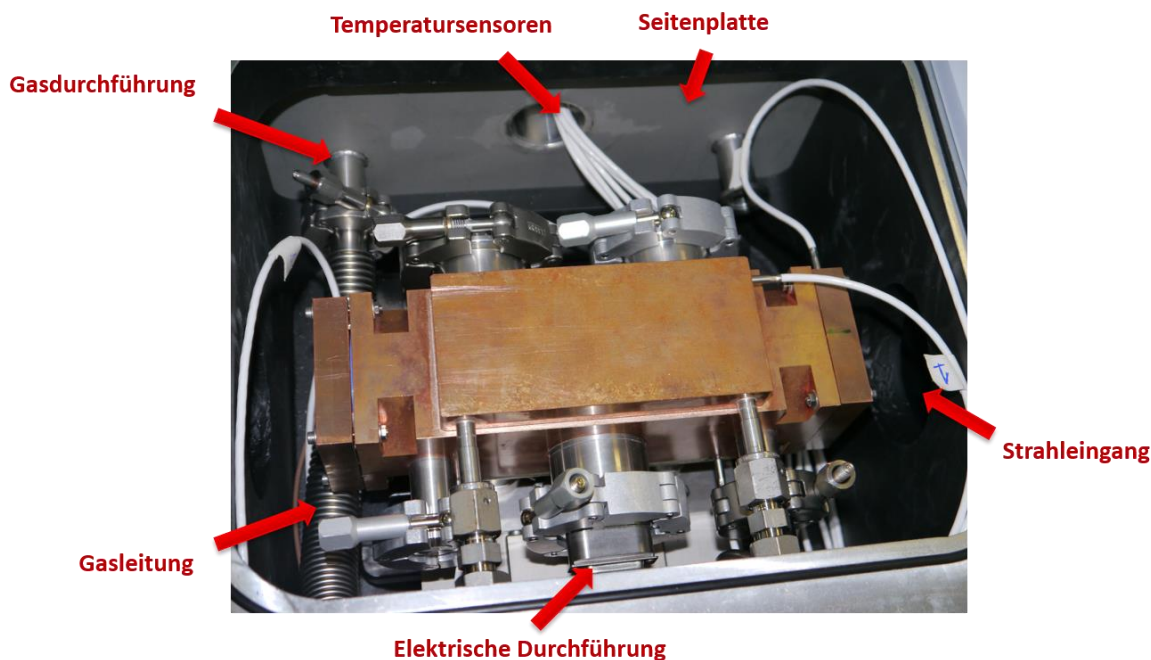


Abbildung 3-4. Singlepass-Zelle eingebaut in die Probenkammer des IFS 125HR. Stand: Oktober 2013.

Zur Regulierung der Gastemperatur wurde ein, ebenfalls aus Kupfer gefertigter, Temperierkörper mit der Zellwand oberhalb ihrer optischen Achse verlötet. In dessen Innerem befinden sich gefräste Kanäle, entlang derer ein Temperiermedium geführt wird. Mit Ethanol als Temperierflüssigkeit ist ein Temperaturbereich von ca. 220 K bis 300 K zugänglich. Zur Regulierung des Kreislaufes wurde

ein Tiefkälte-Umwälzthermostat (Julabo FP89-HL), welcher seinerseits für den Arbeitsbereich von 183 K bis 373 K ausgelegt ist, eingesetzt. Dessen spezifizierte [244] Temperaturstabilität liegt bei 0,02 K. Das Ethanol wurde hierbei vom Thermostat aus zunächst durch wärmeisolierte Schläuche bis zum Spektrometer, danach durch eine weitere speziell konstruierte Seitenplatte (s. Abbildung 3-5) in dessen Probenkammer und schließlich durch wärmeisolierte Schläuche innerhalb der Probenkammer zur Zelle geleitet. Von der Zelle aus wurde es anschließend durch separate Leitungen auf umgekehrtem Wege wieder zurück zum Thermostaten gepumpt.

Bei der Durchführung der Temperierflüssigkeit ins Spektrometer war es wichtig, die Temperaturregulierung der Zelle von der Temperatur des Spektrometers selbst soweit wie möglich zu entkoppeln. Dieses wurde gelöst, indem eine spezielle, vakuumisolierende Durchführung aus Edelstahl (s. Abbildung 3-5) hierfür verwendet wurde. Um den Wärmeübertrag zwischen Zelle und ihrer Umgebung zu minimieren, wurden ihre Standfüße aus besonders temperaturstabilem Hartkunststoff in Form eines Rohres gefertigt. Die Kontaktfläche der Zuleitungen wurde auf ein Minimum beschränkt. Außerdem wurden die Zelle und ihre Zuleitungen in infrarotlichtreflektierende Folie eingehüllt, um den Energieaustausch über Wärmestrahlung ebenfalls auf einem geringen Niveau zu halten.

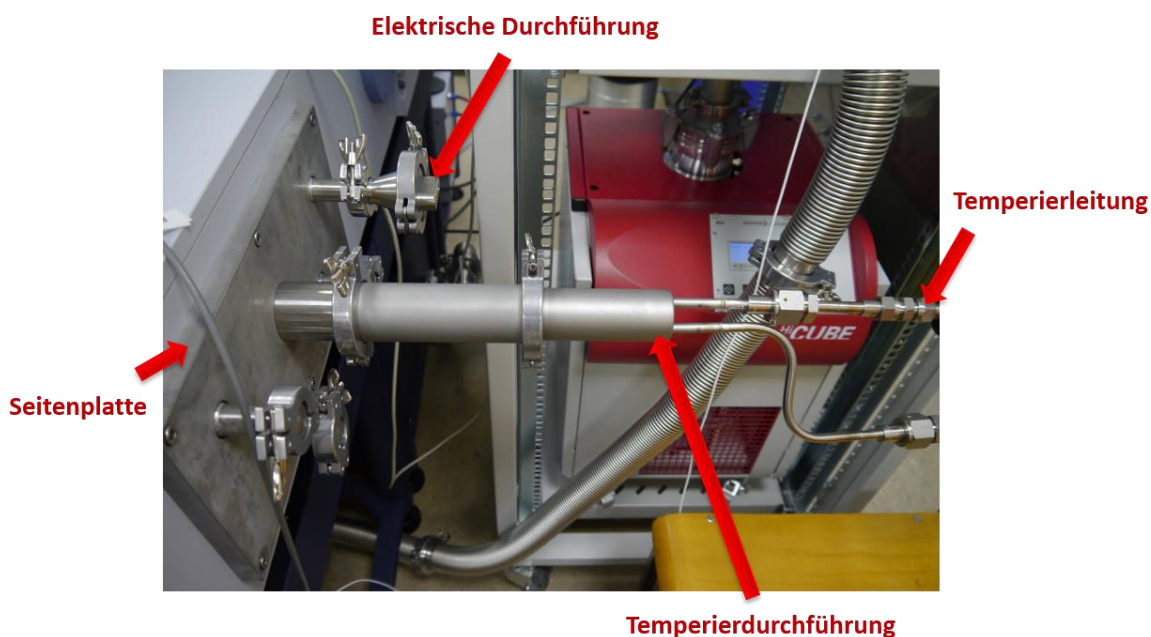


Abbildung 3-5. Vakuumisolierte Temperierflüssigkeitsdurchführung. Stand: Juni 2013.

Zusammen mit der hervorragenden Wärmeleitfähigkeit von Kupfer konnte eine besonders stabile Temperierung der Zelle wie auch eine gute Wärmeverteilung entlang der Zelle erzielt werden. Die zweifache Standardabweichung der über ca. 8 h an einem Messpunkt der Zelle gemessenen Temperaturwerte (s. Abschnitt 5.3.3) liegt typischerweise bei $4 \cdot 10^{-3}$ K (N_2O -Luft-Gemisch bei 506 hPa). Bei einer Messtemperatur von 296 K entspricht dies einem relativen Wert von $1 \cdot 10^{-3}$ %. Der Vergleich mit der erweiterten Unsicherheit bei der Messung eines einzelnen Temperaturwertes (s. Abschnitt 5.3.2) von 0,17 K, zeigt, dass Letztere den dominierenden Beitrag zur Unsicherheit bei der

Bestimmung einer für die Gasprobe charakteristischen Temperatur liefert und somit eine sehr gute Temperaturstabilität über die gesamte Messdauer hinweg erzielt werden konnte. Ein typischer Wert für die gemessene Temperaturinhomogenität entlang der Zelle, d.h. die Differenz der zeitlichen Mittelwerte zweier Sensoren an unterschiedlicher Position der Zelle (s. Abschnitt 5.3.3), ist 0,15 K (N_2O -Luft-Gemisch bei 506 hPa). Dies entspricht einem relativen räumlichen Temperaturgradienten von 0,05 % und unterstreicht die Güte der räumlichen Temperaturverteilung. Zusammengefasst ist die konstruierte Zelle aufgrund ihrer Konzeption und den verbauten Materialien für FTIR-Messungen mit besonders stabiler Temperaturregulierung der Gasprobe im atmosphärischen Temperaturbereich von ca. 220 K bis 300 K ausgelegt. Die Verwendung von anderen Temperierflüssigkeiten erlaubt es zudem, den angegebenen Bereich in Richtung noch höherer Messtemperatur auszudehnen.

Die Vermessung der optischen Länge L der Singlepass-Zelle – nachfolgend Kupferzelle genannt – wurde von den PTB-Kollegen Anton Serdyukov und Jens Brunzendorf im April 2014 mithilfe eines Messschiebers durchgeführt. Zunächst wurde die mittlere Dicke der optischen Fenster in ausgebautem Zustand ausgemessen. Anschließend wurde die Zelle, wie sie auch bei den durchgeführten FTIR-Messungen verwendet wurde, zusammengebaut und die gesamte Länge von der Außenseite des einen Fensters bis zur Außenseite des anderen Fensters entlang der optischen Achse vermessen. Die Ermittlung der optischen Länge des on-axis Strahls erfolgte anschließend durch Subtraktion der Dicke der beiden Fenster von der gemessenen Außenlänge. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass der Lichtstrahl, dessen Durchmesser sich bis ca. 2 cm ausdehnt, im Probenraum fokussiert ist und somit auch off-axis Strahlen detektiert werden, wurden ihre unterschiedlichen Verläufe – auch unter Berücksichtigung einer variablen Stellung der gekeilten Fenster zueinander – trigonometrisch berechnet und bei der Bestimmung von L einbezogen. Hierbei wurde von einer homogenen Intensitätsverteilung entlang des Strahlprofils ausgegangen. Der auf diese Weise erhaltene Wert für die optische Länge der Kupferzelle beträgt $L = 207,52$ mm. Dessen erweiterte Unsicherheit wurde auf Basis der unterschiedlichen optischen Längen der off-axis-Strahlen, der Standardabweichung zwischen Messwerten an unterschiedlichen Stellen der Zelle (Außenlänge) und der angesetzten Standardmessunsicherheit des verwendeten Messschiebers von 0,01 mm abgeschätzt. Ihr Wert liegt bei $U(L) = 0,32$ mm (0,15 %). Dieser befindet sich im Rahmen der für die Bestimmung von Zelllängen angestrebten Unsicherheit von wenigen Promille (s. Abschnitt 3.1). Da die Zelle außerdem ausschließlich bei FTIR-Messungen zur Bestimmung von Stoßeffekten zum Einsatz kam und ihre Zelllänge somit nur indirekt in die Datenanalyse einfluss, erwies sich die durchgeführte interne Vermessung als insgesamt hinreichend.

3.4. White-Zelle

Damit das N_2O -TCCON-Fenster auch bei niedrigem Druck um 1 hPa mit ausreichendem S/R-Verhältnis vermessen werden konnte, wurde eine kommerzielle Multipass-Zelle (Bruker) vom White-

Typ [245] an das aufgebaute Messsystem adaptiert (s. Abbildung 3-6). Ihr Mantel besteht aus einem Glaszylinder, der an seinen Enden von Edelstahl-Flanschen abgeschlossen wird. Die Zelle wird in vertikaler Position auf die Probekammer des IFS 125HR aufgesetzt und verfügt über eine Transfer-optik, mit deren Hilfe der Lichtstrahl durch ein KBr-Fenster in den Probenraum hinein geleitet wird. Nach Durchlaufen der eingestellten optischen Strecke verlässt dieser durch ein zweites KBr-Fenster die Zelle Richtung Detektorkammer. Mit einer Transmission von über 80 % im Spektralbereich von ca. $0,3\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ eignet sich KBr hierbei gut zur Vermessung des TCCON-Fensters bei $2,26\text{ }\mu\text{m}$ und erlaubt überdies ein insgesamt breites Einsatzspektrum der Zelle.

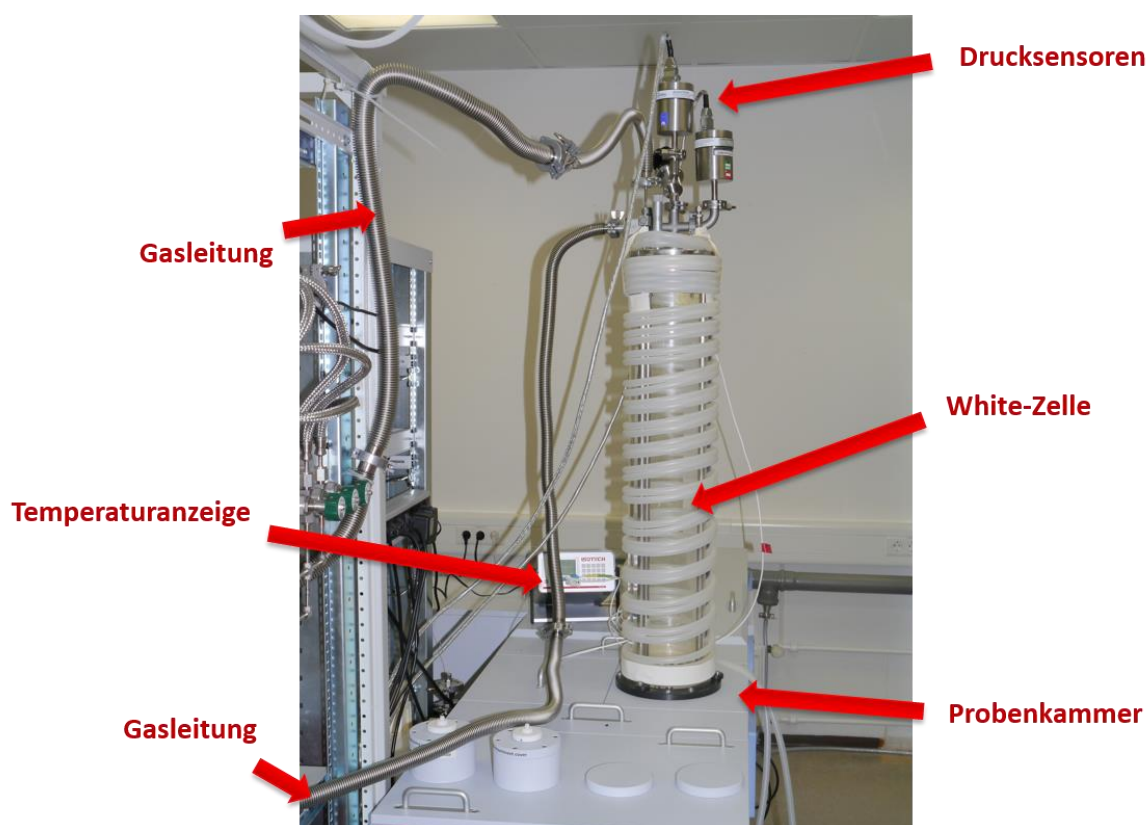


Abbildung 3-6. Experimenteller Aufbau bei FTIR-Messungen mit der kommerziellen White-Zelle von Bruker. Stand: Mai 2014. Quelle: Jens Brunzendorf, PTB.

Das Konstruktionsprinzip der White-Zelle ist so ausgelegt, dass ein fest verbauter, sphärischer Spiegel am Boden der Zelle insgesamt zwei am Deckel montierten, sphärischen Spiegeln gegenüberliegt, von denen einer ebenfalls fest verbaut ist. Die Ausrichtung des zweiten lässt sich mithilfe einer Mikrometerschraube so verändern, dass ein in die Zelle einfallender Lichtstrahl mehrfach zwischen dem festen Spiegel am Boden und den beiden ihm gegenüberliegenden Spiegeln hin und her reflektiert wird, bis er die Zelle wieder durch das Austrittsfenster verlässt. Das Verstellen des beweglichen Spiegels ermöglicht es, die Gesamtanzahl der Reflexionen innerhalb der Zelle und somit die vom Licht durchlaufene optische Länge der Zelle zu variieren. Konstruktionsbedingt durchläuft der Lichtstrahl die Strecke zwischen dem unteren und den beiden oberen Spiegeln, deren Länge bei etwa $0,8\text{ m}$

liegt, mindestens viermal. Je nach Stellung der Mikrometerschraube lassen sich nominelle optische Längen L_N zwischen 3,2 und 41,6 m, jeweils im Abstand von etwa 3,2 m (4 Reflexionen), einstellen.

Die Druckmessung erfolgte hier über einen in den Zelldeckel integrierten ISO-KF16-Anschluss. Dieser wurde auch zum Befüllen und Evakuieren der Zelle mithilfe des Gashandling-Systems (s. Abschnitt 3.9) benutzt. Die Temperatur wurde bei dem Zellaufbau durch Anbringen von Sensoren am Zellmantel, jeweils ein Sensor am oberen und unteren Edelstahl-Flansch, gemessen (s. a. Abschnitt 3.7).

Zur Temperierung wurde nahezu der gesamte Mantel der White-Zelle von Schlauchwindungen umhüllt und ihre Temperatur mit Wasser als Temperierflüssigkeit reguliert. Für die Steuerung des Temperaturkreislaufes wurde ein Umwälzthermostat (Julabo F32-HE, Arbeitsbereich von 238 K bis 473 K) mit einer spezifizierten [246] Temperaturstabilität der Badflüssigkeit von 0,01 K eingesetzt. Damit der Wärmeübergang zwischen Zelle und ihrer Umgebung möglichst gering war, wurden mehrere Schichten Luftpolsterfolie um die aufgewickelten Schlauchwindungen gelegt. Auch hier wurde darauf geachtet, den Kontakt mit der Umgebung in Form von Zuleitungen zu minimieren. Die während einer Messdauer von ca. 6 Stunden (reines N_2O bei 1 hPa) gemessene Temperaturstabilität an einem Messpunkt der Zelle äußert sich in einem typischen Wert für die zweifache Standardabweichung von 0,01 K (s. Abschnitt 5.3.3). Bei der Messtemperatur von 296 K entspricht das einer relativen Stabilität von $4 \cdot 10^{-3} \%$. Die gemessene Temperaturinhomogenität entlang der Zelle (Differenz der zeitlichen Mittelwerte der beiden Sensoren) liegt typischerweise bei 0,25 K (s. Abschnitt 5.3.3), d.h. relativ besser als 0,1 %. Unter Berücksichtigung der erweiterten Unsicherheit beim Messen eines Einzelwerts von 0,05 K (s. Abschnitt 5.3.2), stellt bei der White-Zelle die räumliche Temperaturverteilung den größeren Beitrag zur Unsicherheit in der Bestimmung der Temperatur der Gasprobe dar.

Die einstellbaren optischen Längen der White-Zelle wurden vom PTB-Kollegen Jens Brunzendorf in Zusammenarbeit mit David Balslev-Clausen von dem dänischen Metrologieinstitut DFM im März 2013 im Rahmen des EUMETRISPEC-Projektes [236] vermessen und metrologisch rückgeführt. Die Messung wurde mit ausgebauter White-Zelle mithilfe eines Laser-Distanzmessgerätes (Bosch DLE 40) unter Laborbedingungen durchgeführt. Die ermittelten optischen Längen L , welche für diese Arbeit von Relevanz sind, sowie ihre erweiterte Unsicherheit $U(L)$ sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt.

Tabelle 3-2. Metrologisch rückgeführte optische Längen der White-Zelle [236]. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.

L_N	L	$U(L)$	$U(L)$
m	m	m	%
3	3,259	0,005	0,15
6	6,476	0,005	0,08
9	9,694	0,005	0,05

Die erweiterten Unsicherheiten der hier benutzten optischen Längen liegen mit einem Maximalwert von 0,15 % demnach auch bei der White-Zelle im zuvor anvisierten Bereich (s. Abschnitt 3.1).

3.5. Druckmessketten

Zur Messung des Gasdrucks in den beiden eingesetzten Messzellen wurde ein Satz von insgesamt vier MKS Baratron Drucksensoren der Modellreihen 627D und 628D verwendet. Das Messprinzip dieser Sensoren ist gasartunabhängig und beruht auf einer kapazitiven metallischen Membran, die sich bei Kontakt mit dem zu messenden Druckmedium verformt. Die Vorderseite dieser elastischen Inconel-Membran wird über den Systemanschluss des Sensors dem zu messenden Gas ausgesetzt. Die Rückseite der Membran liegt einer fest verbauten keramischen Scheibe mit zwei integrierten Palladium-Elektroden gegenüber, welche im Zusammenspiel mit der Membran zwei Kondensatoren darstellen. Der Druck in dieser Referenzkammer liegt bei ca. 10^{-7} hPa und wird durch ein chemisches Getter dauerhaft aufrechterhalten [247,248]. Wird die Membran durch eine Druckdifferenz zwischen den beiden Kammern ausgelenkt, ändert sich ihr Abstand zu den beiden Elektroden und somit die intern gemessene Kapazität der beiden Kondensatoren. Die Änderung des Kapazitätsverhältnisses wird von einer Messbrücke erfasst und von der Elektroneinheit in ein Gleichspannungssignal umgewandelt. Anschließend wird das Signal linearisiert und verstärkt. Durch Temperierung der Sensor- und Brückenelektronik (T_S) bei 46,9 °C (627D) bzw. 100 °C (628D) wird sichergestellt, dass das gemessene Signal möglichst gering auf Änderungen der Umgebungstemperatur reagiert [247–249].

Konstruktionsbedingt ist die Messgenauigkeit der Geräte an ihrem Skalenmaximum am höchsten und sinkt mit abnehmendem Gasdruck. Die relative Messunsicherheit verhält sich demzufolge umgekehrt. Gemäß der Erfahrung der PTB-Fachlaboratorien für Druck und Vakuummetrologie eignet sich der ausgewählte Sensortyp in Kombination mit dessen Kalibrierung gegen ein Bezugsnormale für Druckmessungen mit erweiterten Unsicherheiten von weniger als einem Prozent in einem Druckintervall von etwa zwei Dekaden unter dem jeweiligen Skalenmaximum. Um einen möglichst großen atmosphärischen Druckbereich zu überdecken und gleichzeitig aber auch sicherzustellen, dass dieser über den ganzen ausgewählten Bereich mit möglichst geringer Unsicherheit gemessen wurde, wurden beim Aufbau der Messeinrichtung Sensoren mit gestaffelten Skalen ausgesucht: Absteigend von 1000 Torr (1333,22 hPa) bis herunter zu 1 Torr (1,33 hPa) wurde jede Torr-Dekade durch einen Sensor abgedeckt. Angemerkt sei hier, dass der 100-Torr-Sensor erst im November 2013 beschafft wurde und somit nicht für die FTIR-Messreihe an reinem N₂O im Druckbereich von 53 bis 1019 hPa (s. Abschnitt 4.1.2) zur Verfügung stand. Die Herstellerspezifikationen [247,248] aller benutzten Sensoren sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst. Die Messgenauigkeit Δp_G der Modelle 628D und 627D beträgt demnach 0,25 % bzw. 0,12 % des Anzeigewertes p_A . Die Temperaturempfindlichkeiten des Nullpunktes $\Delta p_{T,N}$ und der Verstärkung $\Delta p_{T,V}$ betragen bei beiden Modellen $2 \cdot 10^{-3}$ % des

Skalenmaximums p_M bzw. 0,02 % des Anzeigewertes p_A pro Grad Kelvin Änderung der Raumtemperatur.

Jede Druckmesskette bestand neben dem jeweiligen Sensor auch aus einem ihm zugeordneten Zweikanal-Anzeigegerät (MKS PR4000B-F) mit einer digitalen Auflösung von fünf numerischen Stellen. Jedem Sensor wurde ein fester Messkanal am dazugehörigen Anzeigegerät zugeteilt. Alle vier Sensoren wurden mithilfe von insgesamt zwei Digitalanzeigegeräten betrieben. Um den Druck der Gasprobe während einer FTIR-Messung möglichst exakt beschreiben zu können, war dessen kontinuierliche Aufzeichnung über ihren ganzen zeitlichen Verlauf notwendig. Aus diesem Grunde wurde vom PTB-Kollegen Anton Serdyukov ein LabView-VI entwickelt, mit welchem die Messwerte direkt von der Anzeigeeinheit ausgelesen und auf dem Datenerfassungsrechner gespeichert wurden.

Tabelle 3-3. Herstellerspezifikationen der verwendeten MKS Baratron Drucksensoren.

Modell	p_M	T_s	Δp_G	$\Delta p_{T,N}$	$\Delta p_{T,v}$
Baratron	Torr	K	% von p_A	% von p_M / K	% von p_A / K
628 D	1000	373,15	0,25	0,002	0,02
627 D	100	320,05	0,12	0,002	0,02
627 D	10	320,05	0,12	0,002	0,02
627 D	1	320,05	0,12	0,002	0,02

Der Anschluss der Drucksensoren an das konstruierte Gashandling-System (s. Abschnitt 3.9) erfolgte über ihre ISO-KF- (1000-, 10- und 1-Torr-Sensor) bzw. VCR-Anschlüsse (100-Torr-Sensor). Die Sensoren wurden in beiden Messkonfigurationen gemäß Herstellerempfehlung in senkrechter Position in das Messsystem integriert. Zur Minimierung umgebungsbedingter Temperaturgradienten zwischen dem Gasvolumen in der Messzelle und dem nicht temperierten Gasvolumen in der Gasleitung wurde bei der Druckmessung darauf geachtet, dass sich die Sensoren möglichst nahe an der Messzelle befinden. In der Messkonfiguration unter Verwendung der White-Zelle befanden sich die Anschlüsse der Sensoren direkt am ISO-KF16-Anschluss an ihrem Deckel (s. Abbildung 3-6). Bei Messungen mit der Kupfer-Zelle wurden alle vier Sensoren in einem Gestell aufgebaut (s. Abbildung 3-7) und über die Durchführung in der konstruierten Seitenplatte (s. Abbildung 3-4) an die Zelle angeschlossen. Die Gaszuleitungen zu den Sensoren wurden außerhalb des Spektrometers mit Kunststoff isoliert, um den Einfluss der Umgebungstemperatur und somit die Ausbildung von Temperaturgradienten zwischen Drucksensorbereich und Kupferzelle zu minimieren.

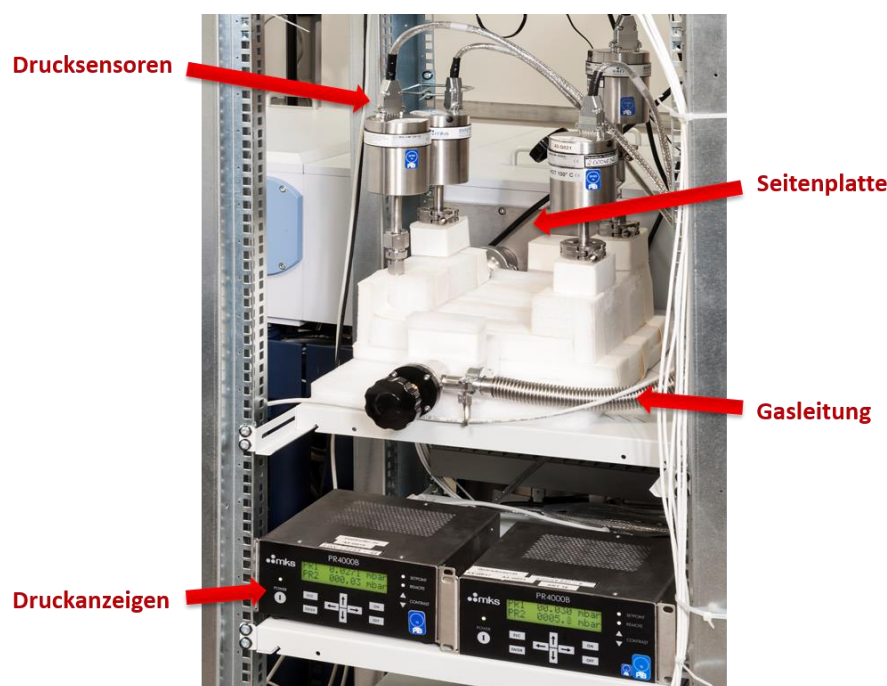


Abbildung 3-7. Aufbau der Drucksensoren bei FTIR-Messungen mit der Kupferzelle. Stand: Februar 2014.
Quelle: PTB-Bildstelle.

3.6. Kalibrierung der Druckmessketten

Die verwendeten Drucksensoren wurden jeweils vor und nach den durchgeführten FTIR-Messreihen einer Kalibrierung [250–254] gegen Gebrauchsnormale der PTB unterzogen. Hierdurch wurde eine ununterbrochene Kalibrierkette bis zum nationalen Primärnormal sichergestellt und damit die direkte metrologische Rückführung der gemessenen Druckwerte auf das SI-Einheitensystem [153,154] ermöglicht. Die Messunsicherheiten der Kalibrierergebnisse wurden gemäß den Richtlinien des GUM [155,156] ermittelt. Durch die Kalibrierung wurden Effekte wie die Nichtlinearität zwischen anliegendem Druck und der ausgegeben Spannung, durch das Anzeigegerät und seine digitale Auflösung bedingte Abweichungen sowie die Kurzzeitpräzision der Messwerte abgedeckt. Weitere Effekte wie Hysterese und Langzeitpräzision mussten durch regelmäßige Wiederholung der Kalibrierungen ermittelt werden. Der zeitliche Abstand der Kalibrierungen war hierbei im Hinblick auf die angestrebte Messunsicherheit festgelegt worden, wobei die Erfahrung der PTB-Fachlaboratorien für Druck und Vakuummetrologie wie auch die Empfehlungen der Deutschen Akkreditierungsstelle (DAkkS) bzw. des Deutschen Kalibrierdienstes (DKD) [255,256] berücksichtigt wurden: Ein Kalibrierintervall von etwa einem Jahr erwies sich als ausreichend, damit die erweiterte Unsicherheit bei der Messung eines Einzelwerts unter Berücksichtigung der Langzeitpräzision des Sensors im Messbereich von etwa einer Dekade unter Skalenmaximum weniger als 0,5 % beträgt. Folglich wurde jeder Sensor in etwa jährlich im Druckintervall von mindestens zwei Dekaden unter Skalenmaximum bei einer Raumtemperatur von 20 bis 25 °C in den PTB-Fachlaboratorien kalibriert. Bei allen durchgeführten Kalibrierungen wurden die Sensoren, wie auch im Messaufbau, gemäß Herstellerempfehlung in senkrechter

Position montiert. Auf Grund der weiten Ausdehnung des für alle Sensoren benötigten Kalibrierintervalls von insgesamt sechs Dekaden (ca. 1300 hPa als höchster Kalibrierdruck für den 1000-Torr-Sensor bis 0,0013 hPa als niedrigster Kalibrierdruck für den 1-Torr-Sensor) erfolgte die Kalibrierung der einzelnen Sensoren gegen unterschiedliche, jeweils für den spezifischen Druckbereich ausgelegte Normalmessgeräte der PTB. Der 1000- und der 100-Torr-Sensor wurden daher beim PTB-Fachlaboratorium für Druck in Braunschweig, der 10- und der 1-Torr-Sensor stattdessen beim PTB-Fachlaboratorium für Vakuummetrologie in Berlin kalibriert. Die Kalibrierung in Braunschweig wurde mit Luft als Druckübertragungsmedium durchgeführt, während in Berlin Stickstoff hierfür verwendet wurde. Die Verwendung eines Reingases erleichterte hierbei die im Messbereich des 1-Torr-Sensors notwendige Berücksichtigung der thermischen Effusion im Rahmen der späteren Auswertung der Kalibrierergebnisse (s. Abschnitt 5.1.1). Bezüglich der thermischen Effusion war es zudem wichtig, die Temperatur des Gases während der Kalibrierung $T_{G,K}$ separat zu erfassen. Im Falle des 1000- bzw. 100-Torr-Sensors wurde die Gastemperatur der gemessenen Raumtemperatur während der Kalibrierung $T_{R,K}$ gleichgesetzt. Bei jeder der durchgeführten Kalibrierungen erfolgte auch eine Bestimmung des Offset-Wertes des Sensors. Tabelle 3-4 liefert einen Überblick über die für diese Arbeit relevanten Kalibrierungen. Hierbei wurden insgesamt drei Kalibrierungen der 1000-Torr-Messkette und zwei Kalibrierungen der 1-Torr-Messkette für die Berechnung von metrologisch rückgeführten Druckwerten (s. Abschnitt 5.1.2) herangezogen.

Tabelle 3-4. Überblick über relevante Kalibrierungen [250–254] der verwendeten Druckmessketten.

Zeichen	Messkette	Zeitraum	Druckbereich	$T_{G,K}$	$T_{R,K}$
PTB	Sensor	Durchführung	hPa	K	K
PTB 33159/13	1000 Torr	Januar 2013	13,8 - 1299,2	292,95 - 293,25	292,95 - 293,25
PTB 30165/14	1000 Torr	Februar 2014	15,0 - 1299,9	293,65 - 294,65	293,65 - 294,65
PTB 30209/15	1000 Torr	Januar 2015	16,7 - 1300,8	293,15 - 294,65	293,15 - 294,65
75068 PTB 13	1 Torr	Juli 2013	0,0013 - 1,2941	296,55	297,45
75084 PTB 14	1 Torr	September 2014	0,0013 - 1,2939	296,45	296,45

Druckwerte um 1 hPa wurden unter Benutzung der 1-Torr-Messkette mit einer erweiterten Unsicherheit von 0,31 % (s. Tabelle 5-12) gemessen, während im Einsatzbereich des 1000-Torr-Sensors erweiterte Unsicherheiten von 0,08 bis 0,71 % (s. Tabelle 5-11 und Tabelle 5-13) erzielt wurden. Somit konnten die im Vorfeld an die Druckmessung gemachten Zielvorgaben (s. Abschnitt 3.1) unter Verwendung der hier beschriebenen Messketten und Durchführung von regelmäßigen Kalibrierungen gegen Normalmessgeräte der PTB in vollem Umfang erfüllt werden.

3.7. Temperaturmessketten

Die Temperatur wurde in dieser Arbeit mit Pt100-Widerstandsthermometern gemessen. Die von Rössel Messtechnik bezogenen Manteltemperaturfühler sind in der Dünnschichttechnik gefertigt.

Hierbei stellen feine Glas/Keramik-Platin-Schichtverbindungen das Widerstandselement dar. Die Leitungsanschlüsse des Elements werden über Zuleitungen an ein Anzeigegerät angeschlossen. Zum Schutz vor mechanischer Beanspruchung ist das Element von einem Metallgehäuse umgeben. Das Messprinzip von Pt100-Sensoren beruht darauf, dass der Messfühler, abhängig von seiner Temperatur, seinen elektrischen Widerstand ändert. Der erfasste Widerstand kann auf Grund der besonders gut untersuchten Temperatur-Widerstand-Kennlinie von Pt sehr genau modelliert werden und ermöglicht somit sehr genaue Temperaturmessungen. Die verwendeten Sensoren sind nach der Vierleiter-Technik gefertigt. Durch dieses Schaltprinzip werden der Widerstand der Zuleitungen wie auch seine temperaturabhängigen Schwankungen kompensiert [257].

Die Anforderungen an industrielle Pt100-Sensoren sowie die Temperatur-Widerstand-Beziehung sind in der Europäischen Norm EN 60751 (Deutsche Fassung: DIN EN 60751) für den Temperaturbereich von -200 °C bis 850 °C genormt [258]. Die dazugehörigen Temperaturwerte beruhen auf der Internationalen Temperaturskala von 1990 (ITS-90) [259]. Gemäß seiner Ausführung beträgt der Nennwert des Widerstands eines Pt100-Thermometers bei einer Temperatur von 0 °C genau $100\text{ }\Omega$. Entsprechend den Grenzwertabweichungen von der normierten Temperatur-Widerstand-Beziehung werden die gefertigten Sensoren in Genauigkeitsklassen eingestuft. Die Genauigkeitsklasse der benutzten Sensoren ist $1/10\text{ DIN}$, d.h. die Grenzabweichung $\Delta T_{G,S}$ im Temperaturbereich von -50 bis 500 °C liegt im Bereich von $\Delta T_{G,S} = 0,03 + 5 \cdot 10^{-4} \cdot |\vartheta|$, wobei $|\vartheta|$ dem Betrag der Temperatur in °C entspricht [258].

Je nachdem, mit welcher Messzelle gemessen wurde, kamen im Betrieb zwei unterschiedliche Temperaturmessgeräte zum Einsatz. Das Gerät in Verwendung mit der White-Zelle bestand aus insgesamt fünf Pt100-Sensoren (im Folgenden auch als „White-Zellen-Sensoren“ bezeichnet), wobei die Sensoren mit der internen Nummerierung „White-Zellen-Sensor 3“ und „White-Zellen-Sensor 5“ davon bei den White-Zellen-Messungen zum Einsatz kamen, sowie einem Zweikanal-Anzeigegerät (Isotech TTI-22). Das Anzeigegerät hat eine digitale Auflösung von $1 \cdot 10^{-4}\text{ K}$ bei einer vom Hersteller spezifizierten [260] Messgenauigkeit von $\Delta T_{G,A} = 1 \cdot 10^{-3}\text{ K}$. Die gemessenen Temperaturwerte wurden über einen Datenerfassungsrechner ausgelesen. Zur kontinuierlichen Datenaufzeichnung während der durchgeführten FTIR-Messungen stand – ebenso wie bei der Druckmessung – ein von Anton Serdyukov eigens hierfür entwickeltes LabView-VI zur Verfügung. Im Messaufbau wurde der White-Zellen-Sensor 3 am Deckel und der White-Zellen-Sensor 5 am Boden der Zelle, jeweils zwischen Flansch und den darüber liegenden Schlauchwindungen (s. Abbildung 3-6), platziert.

Beim Systemaufbau mit der Kupfer-Zelle bestand das Temperaturmessgerät aus insgesamt sechs Pt100-Sensoren, einer Achtkanal-Umschalteneinheit (Isotech PRT Selector Switch-954) sowie einem Zweikanal-Anzeigegerät (Isotech milliK). Durch die Verwendung der Umschalteneinheit konnten hierbei alle sechs Sensoren mit einem einzigen Anzeigegerät direkt nacheinander ausgelesen werden. Die digitale Auflösung des verwendeten Anzeigegerätes beträgt hierbei $1 \cdot 10^{-5}\text{ }\Omega$ bei einer relativen,

vom Hersteller spezifizierten [261], Messgenauigkeit von $\Delta T_{G,A} = 7 \cdot 10^{-3}$ K. Ihre gemessenen Widerstandswerte wurden vom Datenerfassungsrechner ausgelesen und mithilfe der Temperatur-Widerstand-Beziehung aus der Norm EN 60751 [258] in Temperaturen umgerechnet. Die kontinuierliche Datenaufzeichnung erfolgte über ein weiteres von Anton Serdyukov entwickeltes LabView-VI. Einer der Pt100-Sensoren diente zur direkten Messung der Gastemperatur und wird deshalb im Zusammenhang mit dem vorliegenden Systemaufbau fortan als „Gassensor“ bezeichnet. Die restlichen fünf Sensoren wurden zur Messung der Zellwandtemperatur verwendet und werden deshalb nachfolgend als „Zellsensoren“ bezeichnet. Diese wurden in vorgefertigte Bohrungen an repräsentativen Stellen der Messzelle (Temperierkörper, beide Fensterflansche, auf Höhe vom Anfang und Ende des optischen Pfads) eingeführt. Zur Optimierung des thermischen Kontakts wurde Wärmeleitpaste verwendet. Übersichtshalber wurden auch die Zellsensoren intern nummeriert (s. Tabelle 3-5).

Aufgrund der besonderen Einbaulage der Kupfer-Zelle war eine vakuumdichte Durchführung aller sechs Sensoren in die Probenkammer des Spektrometers erforderlich. Dieses wurde durch Verlöten ihrer Zuleitungen mit elektrischen ISO-KF-Vakuumdurchführungen (vor den Vergleichsmessungen gegen kalibrierte Temperaturmessketten) gelöst (s. Abbildung 3-4).

Tabelle 3-5. Nummerierung der Zellsensoren und ihre Position in der Zellwand der Kupferzelle.

Zellsensor	Position
Interne Nummer	Kupferzelle
Zellsensor 1	Temperierkörper oben rechts
Zellsensor 2	Zellkörper unten links
Zellsensor 3	Zellkörper unten rechts
Zellsensor 5	Fensterflansch links
Zellsensor 6	Fensterflansch rechts

Der Gassensor wurde durch eine zweite Vakuumdurchführung in der anderen Seitenplatte in den Probenraum geführt (s. Abbildung 3-5). Letzterer musste zusätzlich vakuumdicht in die Messzelle eingebaut werden. Dieses wurde durch Benutzung einer baugleichen Durchführung erreicht (s. Abbildung 3-4). Beim Einbau wurde darauf geachtet, dass der Sensorkopf keinen Kontakt zur Wand im inneren der Zelle hatte, sondern frei im Zellvolumen schwebte.

3.8. Kalibrierung der Temperaturmessketten

Die Kalibrierung der verwendeten TTI-22-Temperaturmessketten erfolgte gegen Normal-Platin-Widerstandsthermometer sowie Normal-Thermoelemente in Thermostatbädern und Öfen im Juni 2013 beim französischen Metrologieinstitut LNE [262]. Hierdurch wurde die direkte metrologische Rückführung der gemessenen Temperaturwerte im Bereich von 208 K bis 353 K auf das SI-Einheitensystem [153,154] auf Basis der ITS-90 [259] ermöglicht. Die Kalibrierung deckte Effekte wie Abweichungen von der genormten Temperatur-Widerstand-Beziehung [258], Abweichungen seitens der

Eigenerwärmung des Thermometers (Messstrom), seitens des thermoelektrischen Effektes (Temperaturgradienten entlang der Thermometerleitungen aufgrund der unterschiedlichen darin verbauten Metalle wie z. B. Lötzinn), seitens der Grenzwertabweichung des Sensors wie auch seitens der Messunsicherheit des Anzeigegerätes und dessen digitaler Auflösung sowie die Kurzzeitpräzision der Messwerte ab. Im Anwendungsbereich von 296 K liegt die erweiterte Unsicherheit in der Messung von einzelnen Temperaturwerten bei 0,05 K (0,02 %) (s. Tabelle 5-29). Die Kalibrierungen bzw. Vergleichsmessungen aller in dieser Arbeit verwendeten Temperaturmessketten sind in Tabelle 3-6 übersichtshalber zusammengefasst.

Die milliK-Temperaturmessketten wurden insgesamt zwei internen Vergleichsmessungen gegen kalibrierte Messketten unterzogen. Beim ersten Vergleich im August 2013 wurde der Gassensor vom PTB-Kollegen Marcus Heider mit einem kalibrierten Pt25-Widerstandsthermometer des PTB-Fachlaboratoriums für Feuchte und Thermisches Zustandsverhalten in einer temperierten Luftkammer im Intervall von 278 K bis 323 K verglichen.

Tabelle 3-6. Überblick über relevante Kalibrierungen [262] bzw. Vergleiche der verwendeten Temperaturmessketten.

Zeichen	Messkette	Zeitraum	Temperaturbereich
LNE/intern	Anzeigegerät	Durchführung	K
P111871/101	TTI-22	Juni 2013	208 - 353
-	milliK	August 2013	278 - 323
-	milliK	November 2013	213 - 308

Im Hinblick auf geplante FTIR-Messungen bei tiefen Temperaturen wurde vom PTB-Kollegen Jens Brunzendorf im November 2013 ein zweiter Vergleich (s. Abbildung 3-8) durchgeführt.



Abbildung 3-8. Vergleich der milliK-Temperaturmessketten im November 2013. Quelle: Jens Brunzendorf, PTB.

Bei diesem wurden die Anzeigen des Gassensors sowie der Zellsensoren im Ethanol-Temperierbad des Tiefkälte-Umwälzthermostats im Bereich von 213 K bis 308 K mit denen von zwei (White-Zellen-Sensor 2 und 3) der fünf kalibrierten White-Zellen-Sensoren verglichen. Anhand von Tabelle 3-5 und Abbildung 3-4 konnte so jedem Zellsensor seine Position in der Zellwand der Kupferzelle zugeordnet werden.

Die erweiterte Unsicherheit in der Messung von einzelnen Temperaturwerten beträgt 0,12 K (0,04 %) beim Gassensor (Vergleichsmessung vom August 2013, s. Tabelle 5-28) und 0,17 K (0,06 %) bei den Zellsensoren (Vergleichsmessung vom November 2013, s. Tabelle 5-30). Somit konnten auch die an die Temperaturmessung gestellten Anforderungen (s. Abschnitt 3.1) durch den Einsatz der beiden beschriebenen Messgeräte und die durchgeführten Kalibrierungen bzw. Vergleichsmessungen gegen kalibrierte Messketten vollständig erfüllt werden.

3.9. Gashandling-System

Das eigens entwickelte Gashandling-System wurde für die Handhabung von N_2O wie auch von anderen inerten Gasen im Druckbereich von ca. 0 hPa bis 2000 hPa und Temperaturbereich von ca. 250 K bis 300 K ausgelegt. Der Kern des Systems basiert hauptsächlich auf ISO-KF- und VCR-Vakuumkomponenten. Diese sind aus Edelstahl gefertigt. Das System lässt sich in insgesamt zwei Hauptsegmente untergliedern: Zum einen in ein fest verbautes Panel aus VCR-Komponenten (s. Abbildung 3-9), das als Schalteinheit zwischen den unterschiedlichen Gasreservoirs dient. Dieses beinhaltet ein Faltenbalg-Regelventil zur Feinsteuerung des Gasflusses bei der Zellbefüllung. Die Leitungslänge zwischen Gasflasche und Panel liegt bei mehreren Metern (etwa 4 bis 5 m). Bei dem Befüllprozess hat dieses den Vorteil, dass sich die Temperatur des Gases während des langsamen Durchströmens der Leitung an die Umgebungstemperatur anpasst, so dass die durch den Joule-Thomson-Effekt bedingte Temperaturänderung des Gases zu dem Zeitpunkt, als dieses an der Messzelle ankommt, wesentlich geringer als bei einer kurzen Leitungslänge sein sollte (s. a. Abschnitt 5.1.3).

Zum anderen besteht das Gashandling-System aus einem flexibel gestaltbaren ISO-KF-Segment (s. Abbildung 3-9). Dieses komplettiert die Gasleitung vom Panel aus Richtung Messzelle, wobei für jede der beiden verwendeten Zellen ein separater Leitungszweig benutzt wurde. Es beinhaltet zudem den Anschluss an die zum Evakuieren der Zellen benötigte Turbomolekularpumpe (Pfeiffer HiCube 80 Classic MVP 070) und dient somit der Richtungssteuerung des Gasflusses. Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, wurden die Drucksensoren jeweils in der Nähe der Messzellen an das System angeschlossen. Zur Vermessung von Gasen, die auf Grund ihrer stark adsorptiven Eigenschaften einen Gasfluss-Betrieb erfordern, wie z. B. H_2O oder NH_3 , ist auch der erforderliche Bypass in das Gashandling-System integriert.

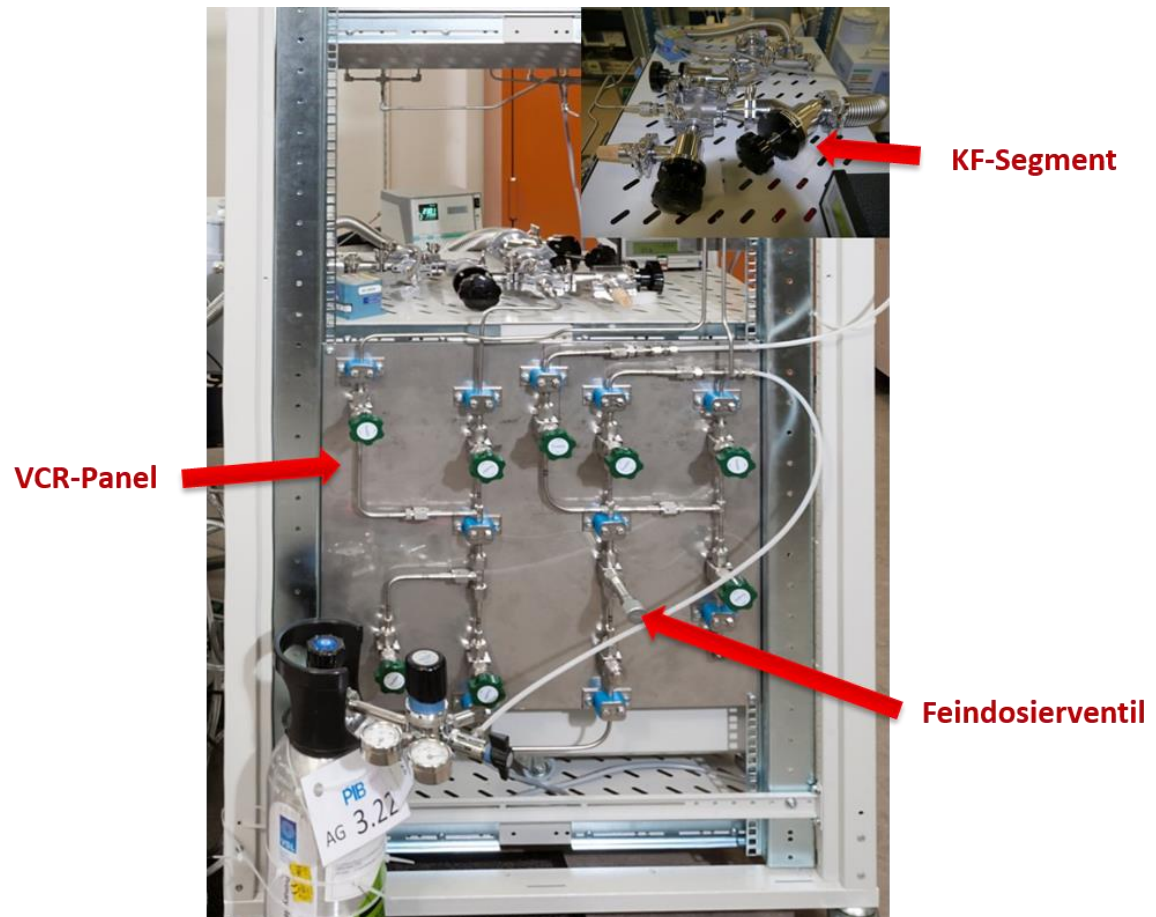


Abbildung 3-9. Konstruiertes Gashandling-System. Stand: Februar 2014. Quelle: PTB-Bildstelle.

4. FTIR-Messungen an N₂O

Im vorliegenden Kapitel wird die Herangehensweise an die Bestimmung von spektralen Referenzdaten von N₂O erläutert und ihre Ausführung unter Verwendung des in Kapitel 3 vorgestellten FTIR-Messsystems geschildert. Hierzu wird im folgenden Abschnitt zunächst über die Auswahl eines geeigneten Druckregimes für die Messung der Linienparameter reflektiert. In diesem Zusammenhang wird auch auf weitere, hinsichtlich der Planung der durchgeführten FTIR-Messreihen ausschlaggebende, Kriterien eingegangen. Im Anschluss daran werden die Planung und die ausgewählte Strategie zur Bestimmung eines Voigt-Linienparameter-Sets für die Referenztemperatur von 296 K vorgestellt. Die Durchführung der geplanten Messreihen und die dazugehörigen Randbedingungen wie auch die Charakterisierung der verwendeten Gasproben werden im letzten Abschnitt beschrieben.

4.1. Strategie und Planung

4.1.1. Allgemeine strategische Überlegungen

Die Bestimmung der verschiedenen Linienparameter bedurfte unterschiedlicher Strategien. In dem Zusammenhang lässt sich grundsätzlich feststellen, dass die mit steigendem Druck zunehmende Überlappung stoßverbreiteter Linien die Bestimmung aller Linienparameter erschwert und somit auch ihre Unsicherheit bei der Modellierung erhöht. Allerdings bewirken die Verbreiterung des Linienprofils und die steigende Absorption der Linien gleichzeitig einen gegenläufigen Effekt, weil sich die Anzahl der Datenpunkte pro Linie und das S/R-Verhältnis im Spektrum erhöhen. Für die Auslegung einer an den jeweiligen Linienparameter individuell angepassten Messstrategie wurden im Vorfeld der durchgeführten FTIR-Messreihen Simulationen unter Verwendung der nominellen optischen Längen der beiden Messzellen anhand der HITRAN-Liniendaten [143] für die TCCON-Bande mithilfe eines von Arbeitsgruppenkollegen früher entwickelten LabView-Codes (Tomtrans) durchgeführt: In Übereinstimmung mit vorläufigen FTIR-Testmessungen an reinem N₂O hatten diese gezeigt, dass die Stoßeffekte oberhalb von etwa 1 atm (1 atm = 1013,25 hPa) so stark werden, dass weitere Druckerhöhung quasi nur noch zur Verbreiterung der Linien und somit nur unwesentlich zur Zunahme der Absorption in den Linienzentren führt (s. Abbildung 4-1). Die Erhöhung des S/R-Verhältnisses vollzieht sich sogar schon ab einem Druck von etwa 0,2 atm (ca. 200 hPa) nur schleppend (s. a. Abbildung F - 1 bis Abbildung F - 7 im Anhang). Ein ähnliches Ausmaß der Stoßeffekte wurde auch bei N₂O-Luft-Gemischen beobachtet. Drücke wesentlich höher als 1 atm hatten für diese Arbeit allerdings eine geringe Bedeutung, da sie den gewöhnlich in der Erdatmosphäre vorherrschenden Druckbereich übersteigen und somit auch von geringer Relevanz für TCCON-Messungen sind.

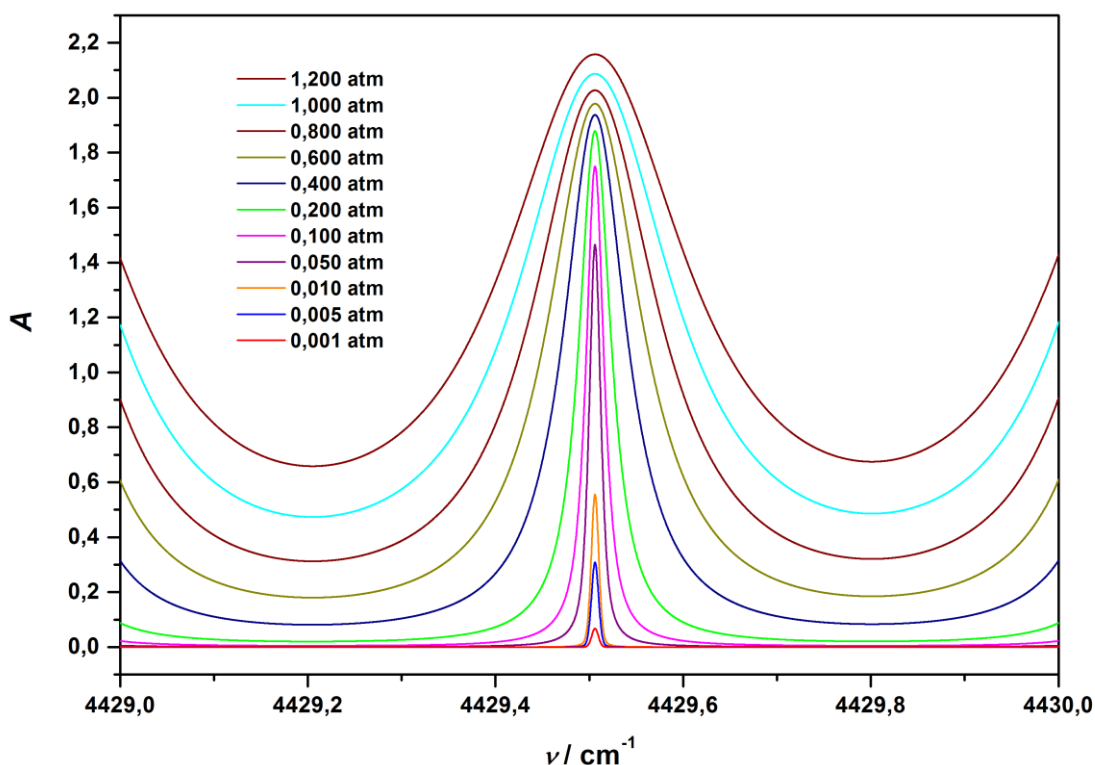


Abbildung 4-1. Simulationsspektren von reinem N₂O für Drücke von 0,001-1,2 atm bei 296 K und einer Zelllänge von 0,21 m.

Die Erkenntnisse aus den Simulationen und FTIR-Testmessungen wurden bei der Planung und Auslegung der Strategien zur Bestimmung der unterschiedlichen Linienparameter berücksichtigt: Im Falle gleichstarker Absorption lassen sich Positionen von Spektrallinien bei geringem Druck besser modellieren als bei höherem Druck. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Profilkürmung im Linienzentrum mit steigendem Druck abnimmt (s. Abbildung 4-1). Für die Bestimmung von Vakuumpositionen eignen sich demnach Spektren, aufgenommen bei möglichst geringem Druck. Die gemessenen Linienprofile besitzen dann annähernd die Form einer Gauß-Kurve. Um die Abnahme der Linienabsorption und damit die Verluste beim S/R-Verhältnis zu kompensieren, empfiehlt sich gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz (s. Gleichung (13) in Abschnitt 2.2.1) gleichzeitig die Wahl einer möglichst langen Absorptionsstrecke. Voraussetzung bei der beschriebenen Herangehensweise ist allerdings die genaue Kenntnis des Stoßverschiebungskoeffizienten des Analyten in der vorliegenden Matrix, um die modellierten Linienpositionen mit dessen Hilfe zu Vakuumpositionen korrigieren zu können.

Die Bestimmung des Stoßverschiebungskoeffizienten unterliegt ähnlichen Kriterien, da dieser aus der Messung von Linienpositionen bei unterschiedlichem Matrixdruck ermittelt werden muss. Ein weiteres Kriterium bei seiner Bestimmung ist allerdings, dass die Stoßverschiebung im gemessenen Druckbereich ausreichend stark in Erscheinung treten sollte. Letzteres erfordert wiederum die Ana-

lyse von Linienprofilen mit nennenswertem, aber nicht zu starkem Lorentz-Anteil. Wie die Untersuchungen im Vorfeld zeigten, ist hierfür der mittlere Druckbereich um wenige Hundert hPa besonders geeignet.

Auch die Messung von Stoßverbreiterungskoeffizienten empfiehlt sich erst, wenn die Linien durch Teilchenstöße signifikant verbreitert werden, d.h. bei Linien nahe dem Lorentz-Regime. Ihre Bestimmung empfiehlt sich demzufolge hauptsächlich dann, wenn der Lorentz-Anteil des Linienprofils die Doppler-Breite des Moleküls übertrifft. Beim Heranziehen der Doppler-Breite der TCCON-Linien von etwa $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (s. Abschnitt 2.2.3) und eines mittleren, in HITRAN [143] dokumentierten Stoßverbreiterungskoeffizienten (in N₂O oder auch Luft) von etwa $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, ist der durch Teilchenstöße hervorgerufene Beitrag zur Verbreiterung des Linienprofils ab einem Druck von etwa 40 bis 50 hPa größer als der seitens des Doppler-Effektes. Somit sollten sich darüber liegende Drücke zur Messung von Stoßverbreiterungskoeffizienten eignen. Wie allerdings anhand von vorläufigen Untersuchungen oben bereits erläutert wurde, ist der Bereich, in welchem sich Lorentz-Breiten unter Benutzung des Voigt-Profiles mit relativ geringer Unsicherheit modellieren lassen, aufgrund der zunehmenden Linienüberlappung, besonders oberhalb von etwa 1 atm, limitiert.

Die Limitierung des geeigneten Modellierungsbereiches gilt analog auch für die Bestimmung von Linienstärken, auch wenn die höhere Anzahl an Datenpunkten und das bessere S/R-Verhältnis die Anpassung der Linienflächen mit steigendem Druck zunächst begünstigen. Alternativ zur Modellierung im mittleren Druckbereich um einige Hundert hPa kann diese auch bei sehr geringem Druck um etwa 1 hPa und darunter durchgeführt werden. In diesem Fall bietet der annähernd gaußförmige Verlauf des Linienprofils – das Verhältnis von Doppler-Breite zu Lorentz-Breite [143] ist hier etwa 45/1 und mehr – den Vorteil, dass die durch Teilchenstöße induzierten Linienprofileffekte höherer Ordnung, ebenso wie die bei starker Linienüberlappung auftretende Kopplung der Übergänge (s. Abschnitt 2.2.3) in guter Näherung vernachlässigt werden können und neben der Doppler-Verbreiterung nur der relativ geringe Einfluss der Stoßverbreiterung und Stoßverschiebung berücksichtigt werden muss. Wird dann das Voigt-Profil zur Modellierung derartiger Spektren verwendet, so sollten die damit bestimmten Linienstärken mit denen aus der Bestimmung mittels anspruchsvolleren Linienmodellen übereinstimmen und eine mögliche, linienmodellbedingte Unterschätzung [166,263–265] umgangen [266] werden. Im Hinblick auf Niederdruckmessungen ist hierbei im Auge zu behalten, dass eine Verlängerung des Absorptionsweges sich sehr hilfreich auswirkt, wenn es darum geht, Intensitätsverluste gegenüber Messungen im mittleren Druckbereich zu kompensieren. An dieser Stelle empfiehlt sich weiterhin auch eine Variation der Zelllängen, um eine ausreichende Anzahl an Messpunkten für die einzelnen Übergänge zu sammeln. Die Alternative hierzu in Form der Variation des Drucks ist nach oben hin durch Linienprofil-Effekte wie auch oft nach unten hin durch die Leckage der Messzelle und hierdurch hervorgerufene, signifikante Änderungen an der Zusammensetzung der Probe beschränkt.

Bei der detaillierten Planung der durchgeführten FTIR-Messreihen waren zwei weitere wesentliche Punkte zu berücksichtigen:

- a) Die Bestimmung der Spektraldaten für 296 K erwies sich als insgesamt genauer, wenn die Temperatur der Gasprobe auch möglichst nahe an der Referenztemperatur lag. Der geringe relative Beitrag der anzubringenden Temperaturkorrektur brachte in diesem Fall nämlich den Vorteil mit sich, dass der Einfluss nicht eigens gemessener Hilfsparameter, welche in der Literatur wenig untersucht sind und somit nur unzureichende Unsicherheitsangaben aufweisen – wie z. B. die Temperaturexponenten der Stoßverbreiterung und Stoßverschiebung (s. Abschnitt 2.2.3) – deutlich minimiert werden konnte.
- b) Von besonderer Bedeutung war zudem die Abstimmung der Messbedingungen auf ein, wie bereits angesprochen, ausreichend hohes S/R-Verhältnis und somit auf eine hinreichend starke Absorption der Linien in den gemessenen Spektren. Gleichzeitig sollten aber Linien mit nahezu Totalabsorption vermieden werden. Bei der Messplanung diente deshalb die Absorptionsspanne von etwa 10 bis 90 % als Richtwert. Eine Steigerung des S/R-Verhältnisses konnte auch über die Erhöhung der Anzahl an gemessenen Interferogrammen erzielt werden. Parallel hierzu musste jedoch das Leckage-Verhalten der Zellen berücksichtigt werden. Lange Messdauern, die signifikante Änderungen des Stoffmengenanteils des Analyten mit sich bringen und so die nachfolgende Analyse durch zusätzliche Unsicherheitsbeiträge erschweren, sollten hierbei vermieden werden. Die vorläufigen Untersuchungen hatten gezeigt, dass mit der verwendeten Auflösung von $0,002\text{ cm}^{-1}$ unter Abstimmung von Länge der Zelle, Druck der Gasprobe und Messdauer S/R-Verhältnisse bis etwa 1000 erzielbar waren. Erfahrungsgemäß ist dies ein sehr gut geeigneter Bereich für Voigt-Profil-Modellierungen von Spektrallinien. Zusammen mit der hohen Auflösung des IFS 125HR bildete dieses die Grundlage für eine genaue Bestimmung der spektralen Referenzdaten.

4.1.2. Planung der Messreihen

Das Hauptaugenmerk bei der Planung der Messreihen war, dass der Stoffmengenanteil des Analyten in direkter Abhängigkeit zu den Linienstärken steht (s. Abschnitt 2.2.2). Aus diesem Grund sollten die Linienstärken unter Vermeidung von Linienprofileffekten höherer Ordnung anhand von Niederdruckmessungen bestimmt werden. Im Zusammenspiel mit den in Abschnitt 4.1.1 erläuterten Überlegungen wurden folglich insgesamt drei FTIR-Messreihen zur Bestimmung eines Satzes von Voigt-Linienparametern für die TCCON-Bande ausgelegt:

1. Eine White-Zellen-Messreihe an reinem N₂O bei etwa 1 hPa und 3 unterschiedlichen Zelllängen zwischen 3 m und 9 m zur Bestimmung von Linienstärken. Noch größere Zelllängen waren ebenso wie die Benutzung der Kupferzelle mit ihrer wesentlich kleineren Zelllänge aufgrund von annähernder Totalabsorption in der untersuchten Bande bzw. aufgrund eines

zu geringen S/R-Verhältnisses nicht mehr geeignet. Eine Variation des Drucks kam als Alternative aus den in Abschnitt 4.1.1 genannten Gründen nicht in Frage.

2. Eine Messreihe an reinem N₂O in der Kupferzelle bei Drücken von etwa 50 hPa bis 1000 hPa zur Bestimmung der Eigenverbreiterungs- und Eigenverschiebungskoeffizienten. Die Anzahl von insgesamt sieben Druckstufen sollte nachfolgend die Möglichkeit bieten, die Stoßparameter mittels einer linearen Regression über den vermessenen Druckbereich bestimmen zu können.
3. Eine Messreihe an einem N₂O-Luft-Gemisch mit der Kupferzelle zur Bestimmung der Luftverbreiterungs- und Luftverschiebungskoeffizienten bei etwa 200 hPa bis 1300 hPa. Beim N₂O-Luft-Gemisch wurde hierbei das generell niedrigere S/R-Verhältnis, welches durch die Verdünnung des Analyten in der Probe bedingt ist, berücksichtigt. Deshalb wurde diese Messreihe, im Vergleich zu der mit reinem N₂O, zu etwas höheren Drücken verschoben, um somit mehr Datenpunkte pro Linie messen zu können. Außerdem spielte in dem Zusammenhang die Überlegung, dass die Stoßparameter in Luft auf Grund ihrer unpolaren Hauptbestandteile N₂ und O₂ in ihrem Ausmaß kleiner sein sollten als die in reinem N₂O, eine Rolle (s. Abschnitt 2.2.3). Daher war die Verschiebung des Druckbereiches in die Richtung mit stärker ausgeprägten Stoßwechselwirkungen von Vorteil. Auch hier sollten insgesamt sieben Druckstufen einer anschließenden Bestimmung der Stoßparameter mithilfe einer linearen Regression dienen.

Bei der Wahl des N₂O-Stoffmengenanteils für das Luft-Gemisch waren zwei alternative Strategien möglich: Entweder Vorgeben einer stets konstanten absoluten Menge an N₂O und Hinzugeben von unterschiedlichen Mengen an Luft, welches zu einem von Messung zu Messung variierenden Stoffmengenanteil führen würde, oder Ansetzen eines N₂O-Luft-Gemischs mit stets konstantem Stoffmengenanteil. Bei der ersten Strategie sinkt das S/R-Verhältnis mit steigendem Druck erheblich, weil die Verbreiterung durch die zusätzliche Menge an Luft in der Probe signifikant zur Abnahme der Maximalabsorption der Linien führt. Dieser Effekt wird bei der zweiten Strategie dagegen kompensiert, weil bei höherem Druck auch eine größere absolute Menge an N₂O in der Probe vorliegt und im Gegenzug zur Steigerung der Maximalabsorption der Linien beiträgt. Beim Heranziehen von Gleichung (13) aus Abschnitt 2.2.1 (Lambert-Beer-Gesetz) wird dieser Sachverhalt besonders deutlich. Deshalb wurde ein konstanter Stoffmengenanteil für die N₂O-Luft-Messungen bevorzugt.

Wie groß dieser dann optimal ausfallen sollte, hing wiederum von zwei wesentlichen Faktoren ab: Zum einen von der Fit-Unsicherheit der Lorentz-Breiten bzw. Linienpositionen, welche mit steigendem Stoffmengenanteil des Analyten auf Grund eines besseren S/R-Verhältnisses generell abnimmt und zum zweiten auch von dem Unsicherheitsbeitrag seitens der herangezogenen Eigenverbreiterungs- bzw. Eigenverschiebungskoeffizienten, welcher im Gegensatz zur Fit-Unsicherheit mit steigendem Stoffmengenanteil zunimmt und somit zu höheren Unsicherheiten bei den resultierenden Luftverbreiterungs- bzw. Luftverschiebungskoeffizienten führt.

Mithilfe eines vorläufigen Test-Fits von reinem N₂O (Messung bei 100 hPa aus Messreihe I) wurde deshalb ein qualitativ optimaler Bereich für den Stoffmengenanteil von N₂O beispielhaft anhand von Luftverbreiterungskoeffizienten abgeschätzt: In einem ersten Schritt wurde die Standardunsicherheit der Lorentz-Breiten $u(\Gamma_L)$ aus den Fit-Ergebnissen extrahiert und in Abhängigkeit von dem Absorbanzmaximum der gefitteten Linien A_M modelliert. Abbildung 4-2 zeigt den exponentialartigen Verlauf der Datenpunkte und die Anpassung der darin definierten Exponentialfunktion, welche sich aus insgesamt zwei Zerfallstermen zusammensetzt.

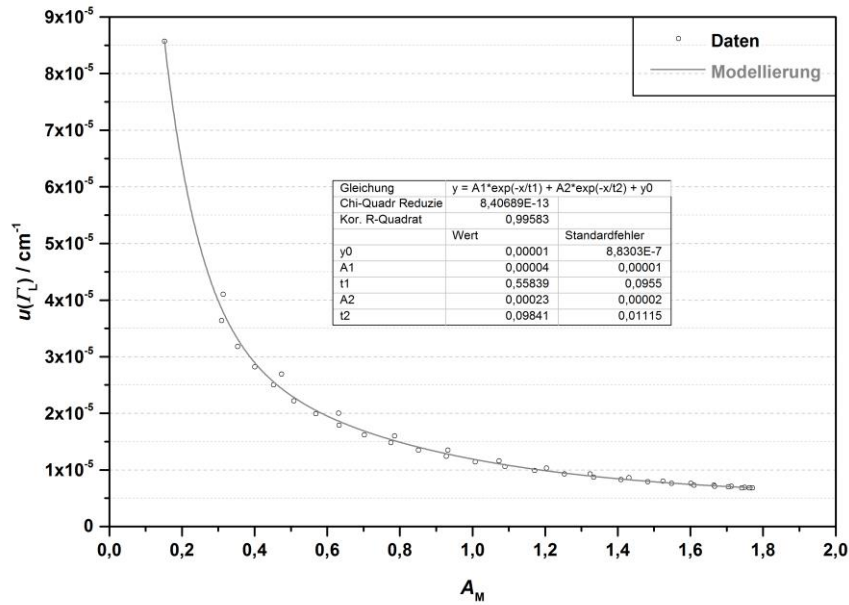


Abbildung 4-2. Modellierung der Fit-Unsicherheit von Lorentz-Breiten in Abhängigkeit vom Absorbanzmaximum der Linien.

Im zweiten Schritt wurden anschließend die anhand des Modells berechneten Fit-Unsicherheiten $u(\Gamma_L)$ benutzt, um die resultierende Unsicherheit für die Luftverbreiterungskoeffizienten $u(\gamma_{\text{Luft}})$, welche sich gemäß der Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzung mithilfe von Gleichung (21) in Abschnitt 2.2.3 ergibt, abzuschätzen. Die Werte für A_M wurden Simulationen, welche vorher mit dem bereits angesprochenen LabView-Code (Tomtrans) für unterschiedliche Mischungsanteile von N₂O in Luft und die nominelle Zelllänge von 21 cm mit HITRAN [143] Linienparametern durchgeführt worden waren, entnommen. Die quadratische Unsicherheitsfortpflanzung wurde zur Umspannung eines großen Druckbereichs für Drücke von 100 und 1000 hPa durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden für die Eigenverbreiterungskoeffizienten $\gamma_{\text{N}_2\text{O}}$ näherungsweise Werte aus HITRAN [143] verwendet und die Annahme getroffen, dass ihre gemessenen Werte durchweg eine relative Unsicherheit $u(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$ von 0,3 %; 0,5 % oder 1,0 % aufweisen würden. Die Unsicherheitsabschätzung wurde für Stoffmengenanteilwerte $x_{\text{N}_2\text{O}}$ von 0,01; 0,05; 0,10; 0,20 und 0,50 durchgeführt. Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 zeigen $u(\gamma_{\text{Luft}})$ für die beiden untersuchten Drücke in Abhängigkeit von $x_{\text{N}_2\text{O}}$ bei unterschiedlichen Annahmen für $u(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$. Bei der Erstellung der Grafiken wurden Linien, welche den gesamten R-Zweig der 00⁰2-00⁰0-Bande angemessen repräsentieren, ausgesucht.

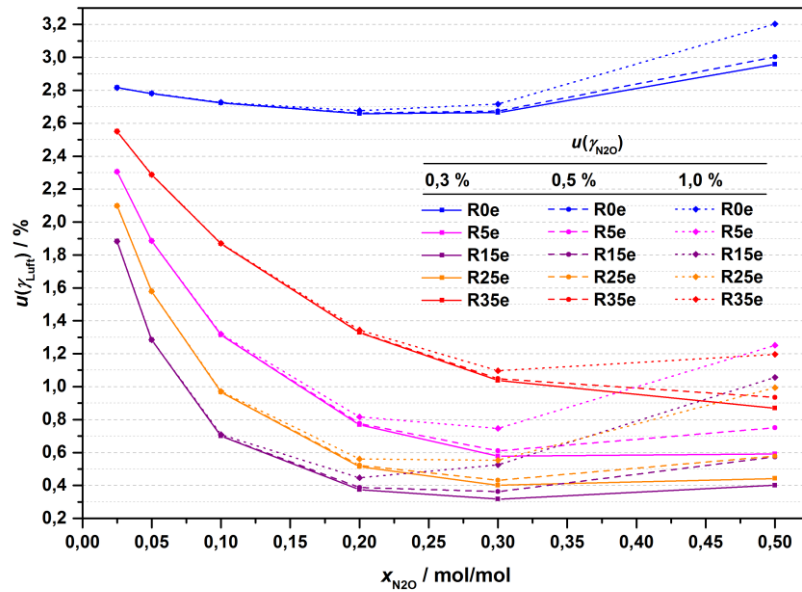


Abbildung 4-3. Unsicherheit von resultierenden Luftverbreiterungskoeffizienten in Abhängigkeit vom N₂O-Stoffmengenanteil im N₂O-Luft-Gemisch für einen Gesamtdruck von 100 hPa.

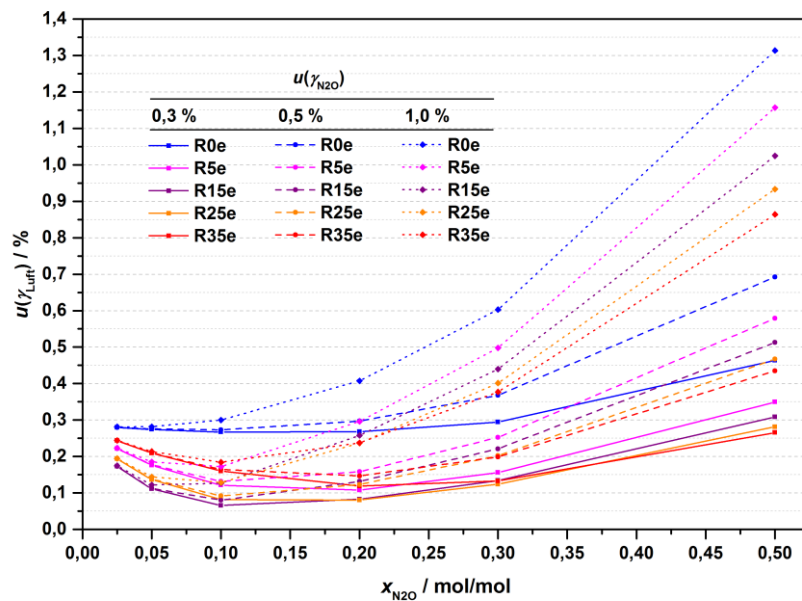


Abbildung 4-4. Unsicherheit von resultierenden Luftverbreiterungskoeffizienten in Abhängigkeit vom N₂O-Stoffmengenanteil im N₂O-Luft-Gemisch für einen Gesamtdruck von 1000 hPa.

Wie zu erwarten war, verschieben sich die Minima von $u(\gamma_{\text{Luft}})$ zu kleineren Werten von $x_{\text{N}_2\text{O}}$, wenn der Betrag von $u(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$ insgesamt größer angenommen wird. Umgekehrt verschieben sie sich zu größeren Werten von $x_{\text{N}_2\text{O}}$, wenn $u(I_L)$ geringer ausfällt, welches bei den intensivsten Linien (z. B. R15) bzw. bei dem geringeren der beiden Drücke der Fall ist. Durch die unterschiedlichen Absolutwerte der Eigen- und Luftverbreiterungskoeffizienten entstehen außerdem weitere Verschiebungen zwischen den einzelnen Linien.

Zusammenfassung: Der optimale Stoffmengenanteil von N₂O in Luft beträgt bei einem Druck um 100 hPa etwa 0,2 mol/mol bis 0,5 mol/mol, meist um etwa 0,3 mol/mol. Bei 1000 hPa liegt er dagegen im Bereich von 0,025 mol/mol bis 0,2 mol/mol, überwiegend bei etwa 0,1 mol/mol. Deshalb wurde ein N₂O-Stoffmengenanteil von etwa 0,2 mol/mol für das N₂O-Luft-Gemisch ausgewählt.

4.1.3. Auswertungsstrategie

Die Strategie zur Bestimmung der Linienparameter wurde im Hinblick darauf, dass den Linienstärken und den Stoßparametern in Luft aufgrund des geringen Anteils von N₂O an der Zusammensetzung der Erdatmosphäre (s. Kapitel 1) im Rahmen der Fernerkundung eine wesentlich bedeutendere Rolle zukommt als den Stoßparametern in reinem N₂O, ausgerichtet. Darauf wurde auch die Reihenfolge der Datenauswertung optimiert. In diesem Zusammenhang sollten die Stoßparameter in reinem N₂O als zuverlässiger Input aus direkter Messung zur Bestimmung der für die Fernerkundung wichtigeren Linienparameter dienen. Hierdurch sollte in insgesamt vier Schritten ein Satz von Voigt-Linienparametern für den R-Zweig der TCCON-Bande für die Referenztemperatur von 296 K generiert werden:

1. Im ersten Schritt sollten zunächst die Eigenverbreiterungs- und Eigenverschiebungskoeffizienten $\gamma_{\text{N}_2\text{O}}$ bzw. $\delta_{\text{N}_2\text{O}}$ der TCCON-Linien aus der Kupferzellen-Messreihe an reinem N₂O (im Folgenden als „Messreihe I“ bezeichnet) ermittelt werden. Ein Nebenprodukt der Bestimmung der Verschiebungskoeffizienten sind die Vakuumpositionen $\nu_{0,V}$ der untersuchten Linien.
2. Die im ersten Schritt gemessenen Eigenverbreiterungskoeffizienten konnten anschließend bei der Modellierung der Niederdruckreihe („Messreihe II“) zur Bestimmung der Linienstärken S vorgegeben werden, um die Anzahl an Freiheitsgraden und somit die Unsicherheit in ihrer Bestimmung zu minimieren sowie zugleich Unabhängigkeit von nicht eigens gemessenen Linienparametern sicherzustellen. Parallel hierzu sollten die Linienstärken auch auf Basis der Messreihe I ermittelt und die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Herangehensweisen miteinander verglichen werden.
3. Danach sollte die Bestimmung von effektiven Luftverbreiterungs- und Luftverschiebungskoeffizienten γ_{Luft} bzw. δ_{Luft} anhand der Messreihe am N₂O-Luft-Gemisch („Messreihe III“) mithilfe der gemessenen Linienstärken und den Eigenverbreiterungs- sowie Eigenverschiebungskoeffizienten aus den Messreihen I und II erfolgen. Hierzu sollten die Linienstärken bei der Modellierung vorgegeben und die Stoßbeiträge seitens den N₂O-Molekülen von den angepassten Lorentz-Breiten bzw. Linienpositionen abgezogen werden.
4. Im letzten Schritt wurden die gefitteten Linienpositionen aus Messreihe II unter Benutzung der im ersten Schritt bestimmten Verschiebungskoeffizienten zur Ermittlung der Vakuum-

positionen $\nu_{0,V}$ verwendet. Diese, sowie die bei der Auswertung von Luftverschiebungskoeffizienten in Schritt drei bestimmten Vakuumpositionen, konnten dann mit Literaturwerten verglichen werden. Die Gegenüberstellung sollte Aussagen zur Stabilität und Linearität der Wellenzahlachse des IFS 125HR dienen.

Zu ihrer besseren Veranschaulichung ist die beschriebene Auswertungsstrategie in Abbildung 4-5 dargestellt:

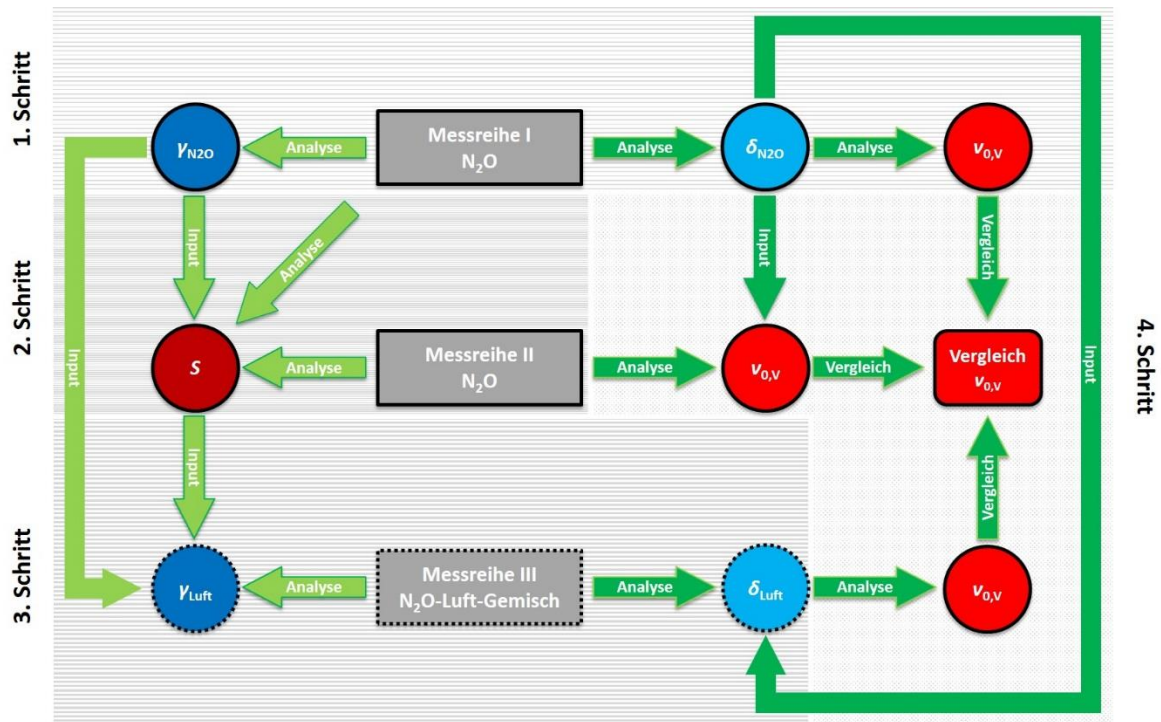


Abbildung 4-5. Strategie zur Generierung eines Satzes von Voigt-Linienparametern für den R-Zweig der TCCON-Bande für die Referenztemperatur von 296 K. Die einzelnen Schritte sind mit unterschiedlichen Mustern hinterlegt. Zur Definition der einzelnen Größen siehe Text.

Die ausschließliche Wahl des R-Zweigs ist durch die relative Lage der Absorptionsbanden im Spektrum begründet: Während die relativ starke Überlagerung des P-Zweigs durch zahlreiche andere Banden zu einer erheblichen Erhöhung der Liniendichte im Spektralfenster führt, trifft dies auf den R-Zweig nur unwesentlich zu (s. Abschnitt 2.1.4). Folglich ist der R-Zweig für eine genaue Modellierung und somit Bestimmung von Linienparametern weitaus besser geeignet. Gleichzeitig sollten geringere Unsicherheiten der Referenzdaten die Zuverlässigkeit der TCCON-Ergebnisse gegenüber der bisher gängigen getrennten Analyse der beiden Zweige erhöhen.

4.2. Durchführung und Bedingungen

4.2.1. Verwendete Gasproben

Bei den durchgeführten FTIR-Messreihen wurde reines N₂O-Gas als Probe verwendet. Der von der Firma Air Liquide bezogene Hochdruckbehälter mit dem Anfangsfülldruck von etwa 50 bar wurde über Swagelok-Klemmverschraubungen an das Panel des konstruierten Gashandling-Systems angeschlossen. Alle Messreihen wurden somit mit N₂O aus ein und derselben Gasflasche durchgeführt. Die Volumenkonzentration von N₂O wurde vom Hersteller mit $\geq 99,999\%$ spezifiziert. Aus diesem Grunde konnte das N₂O-Gas im Folgenden in sehr guter Näherung als rein angenommen werden, zumal auch in keinem der gemessenen Spektren Verunreinigungen beobachtet wurden.

Für das N₂O-Luft-Gemisch wurde ein vom niederländischen Metrologieinstitut VSL zertifiziertes [236] Standard-Luft-Gemisch verwendet. Die Gasprobe ist eine gravimetrische Zubereitung aus 79,1071031 % Stickstoff und 20,8928741 % Sauerstoff. Die erweiterten Unsicherheiten im jeweiligen Stoffmengenanteil wurden zu $3,4286 \cdot 10^{-3}\%$ für N₂ und zu $3,4282 \cdot 10^{-3}\%$ für O₂ bestimmt. Der Gesamtstoffmengenanteil von N₂ und O₂ sowie dessen erweiterte Unsicherheit gemäß Gaußscher Unsicherheitsfortpflanzung betragen 99,99998 % bzw. $8,5 \cdot 10^{-3}\%$. Bei dem Standard-Luft-Gemisch konnten ebenfalls keine Verunreinigungen spektroskopisch beobachtet werden. Deshalb kann auch hier in guter Näherung von einem reinen Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch ausgegangen werden.

4.2.2. Durchführung der Messreihen

Vor Beginn jeder durchgeführten FTIR-Messreihe wurden zunächst die Offset-Werte $p_{0,M}$ der verwendeten Drucksensoren bestimmt. Hierzu wurde das Probenvolumen über mehrere Tage bis zu einem Druck von weniger als $1 \cdot 10^{-4}$ hPa mit der Turbomolekularpumpe evakuiert und die Druckanzeigen einschließlich der Raumtemperatur $T_{R,O}$, welche mit dem Gerät Luft OPUS 20 im Versuchslabor gemessen wurde, notiert. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1. Offset-Werte der verwendeten Druckmessketten zu Messreihe I bis III.

Messreihe Nummer	Messkette MKS Baratron	$p_{0,M}$ hPa	$T_{R,O}$ K
I	1000 Torr	3,7	295,95
II	1 Torr	-0,0007	295,65
III	1000 Torr	5,1	297,35

Das Befüllen der Zellen für eine Probenmessung lief wie folgt ab: Das bereits evakuierte Probenvolumen wurde dreimal mit der verwendeten N₂O-Probe gespült und erneut bis zu einem Druck von weniger als $1 \cdot 10^{-3}$ hPa evakuiert. Beim Befüllen wurde das Gas zunächst aus dem Hochdruckbehälter bis hin zum ISO-KF-Segment durch die Leitung expandiert. Hiernach wurde einige Minuten ab-

gewartet, um einen Temperatúrausgleich zwischen dem expandierten Gas und der Leitung zu erreichen. Anschließend wurde es unter langsamem Fluss in die auf 296 K temperierte Zelle innerhalb von einigen Minuten eingeleitet, bis der gewünschte Druck erreicht wurde. Nach dem Befüllen wurde dann mindestens 10 min gewartet, damit sich das thermische Gleichgewicht innerhalb des Messvolumens einstellen konnte. Während des ganzen Vorgangs wurden Druck und Temperatur im Zeitintervall von $t_{I,P} = 30$ s bzw. $t_{I,T} = 45$ s ($t_{I,T} = 60$ s bei TTI-22-Messkette) vom Datenerfassungssystem aufgezeichnet.

Die kontinuierliche Datenaufzeichnung wurde auch während der gesamten FTIR-Messung fortgesetzt. Bei den beiden Messreihen mit reinem N₂O (Messreihen I und II) wurden die Zellen für jede Druckstufe gemäß dem oben beschriebenen Vorgehen stets neu befüllt, um leakagebedingte Änderungen der Zusammensetzung der Probe möglichst gering zu halten. Bei den Messungen mit dem N₂O-Luft-Gemisch (Messreihe III) wurde auf die Neubefüllung zugunsten einer besseren Durchmischung der Probe verzichtet. Stattdessen wurden insgesamt zwei barometrisch angesetzte Ausgangsgemische mit einem N₂O-Mischungsanteil von ca. 20 % (s. a. Abschnitt 5.2) verwendet, wobei jedes der beiden zur Messung von mehreren Druckstufen diente: Der Druck eines angesetzten, bereits vermessenen Gemisches wurde hierbei durch langsame Expansion von einem Teil der Probe in ein Puffervolumen innerhalb des Gashandling-Systems gesenkt. Im Anschluss fand die nächste Messung bei dem neu eingestellten Druck statt. Zu jeder beschriebenen Messreihe wurden auch Hintergrundmessungen mit fortwährend evakuierter Zelle ($< 1 \cdot 10^{-3}$ hPa) unter sonst identischen Bedingungen aufgenommen.

Alle in dieser Arbeit gezeigten FTIR-Spektren wurden im Spektralbereich von 3800 cm^{-1} bis 5200 cm^{-1} mit einer nominellen Auflösung von $0,002\text{ cm}^{-1}$ (s. Tabelle 3-1), d.h. bei der maximalen optischen Weglängendifferenz der beiden Interferometersstrahlen von 4,5 m, gemessen. Die Interferogramme wurden mit einer Spiegelgeschwindigkeit von 40 kHz aufgezeichnet. Für die Phasenkorrektur wurde zusätzlich jeweils ein beidseitiges Phaseninterferogramm aufgenommen. Die nominelle Auflösung des Phasenspektrums entsprach hierbei $0,5\text{ cm}^{-1}$. Die Aufzeichnung eines einzelnen Interferogramms einschließlich der nachfolgenden Verarbeitungsschritte nahm insgesamt ca. 3 min in Anspruch.

Messreihe I wurde vom Ende Juli bis Anfang August 2013 innerhalb von etwa zwei Wochen durchgeführt. Hierbei wurden im Bereich von 53 hPa bis 1019 hPa insgesamt sieben Probendrücke vermessen. Während einer Messdauer von ca. 8 h wurden bei jedem Druck jeweils 160 Interferogramme aufgenommen. Da außer dem Zelldruck alle übrigen Messbedingungen konstant waren, konnte eine einzelne Hintergrundmessung zum Prozessieren aller gemessenen Druckstufen verwendet werden. Die Anzahl der Hintergrundscans wurde im Vergleich zu den Probenmessungen auf insgesamt 1200 Interferogramme, welches einer Messdauer von ca. 63 h entsprach, deutlich erhöht. Der Vorteil hiervon bestand darin, dass so ein höheres S/R-Verhältnis in den resultierenden Transmissions- bzw.

Absorbanzspektren ohne gleichzeitige Zunahme der Probenverunreinigung durch Leckage erreicht wurde. Alle drei Messreihen sind in Tabelle 4-2 in Form des nominellen Drucks während der FTIR-Messungen p_N bzw. der nominellen verwendeten Zellenlänge L_N , der Gesamtzahl der aufgezeichneten Interferogramme $N_{I,G}$ und der dazugehörigen Gesamtmessdauer $t_{M,G}$ zusammengefasst.

Tabelle 4-2. Zusammenfassung der Messreihen I-III. Die Hintergrundmessungen sind mit „H“ abgekürzt. Dahinter ist die nominelle Zellenlänge angegeben, falls dieses zur weiteren Unterscheidung notwendig ist.

Messreihe I			Messreihe II			Messreihe III		
p_N hPa	$N_{I,G}$ 1	$t_{M,G}$ h	L_N m	$N_{I,G}$ 1	$t_{M,G}$ h	p_N hPa	$N_{I,G}$ 1	$t_{M,G}$ h
53	160	8	3	240	12	204	120	6
112	160	8	H 3	180	9	306	320	17
206	160	8	6	240	12	506	240	12
408	160	8	H 6	180	9	723	560	29
515	160	8	9	240	12	903	240	12
800	160	8	H 9	180	9	1105	400	21
1019	160	8	-	-	-	1296	800	42
H	1200	63	-	-	-	H	1560	81

Das N₂O-Luft-Gemisch wurde im April 2014, ebenfalls innerhalb von etwa zwei Wochen, vermessen. Auch bei dieser Messreihe wurde die Anzahl an Hintergrundscans zugunsten eines besseren S/R-Verhältnisses erhöht. Gleichzeitig erforderte die Dauer des Durchmischungsvorgangs eine deutliche Erhöhung der Anzahl an Probenscans bei den beiden Ausgangsgemischen mit dem Druck von 1296 hPa bzw. 723 hPa. Der Durchmischungsprozess konnte hierbei anhand der Linienabsorption in den gemessenen Intensitätsspektren beobachtet werden, welches für die R16 Linie der anvisierten 00⁰2-00⁰0-Bande in Abbildung 4-6 (1296 hPa) illustriert ist. Darin lässt sich eine Zunahme der am Detektor registrierten Lichtintensität, d.h. eine Abnahme der Linienabsorption, mit fortschreitender Messdauer über einen Zeitraum von etwa 24 h beobachten: Vergleiche hierzu in Abbildung 4-6 das Spektrum, aufgenommen während der ersten 0,5 h, mit anderen Spektren, welche nach ca. 5,0-5,5 h und 10,0-10,5 h aufgezeichnet wurden. Erst bei Beginn des für die Analyse ausgewählten Messzeitraumes (s. Abschnitt 5.4) nach ca. 28,0-28,5 h ist ein konstantes Intensitätsniveau erreicht. Dieses bleibt dann auch bis zum Ende des selektierten Zeitraumes (36,5-37,0 h) bzw. der gesamten FTIR-Messung bestehen. Kleine zeitliche Intensitätsänderungen seitens der Temperaturschwankung der Lichtquelle und weiterer optischer Elemente (Strahlenteiler, Filter, Detektor) im Strahlengang, welche bei allen FTIR-Messungen registriert wurden, sind darin inbegriffen.

Die Ursache für die Intensitätszunahme liegt darin begründet, dass sich zu Beginn mehr N₂O-Moleküle im Zellvolumen und somit im Strahlengang befinden als im Falle einer optimalen Durchmischung, weil der Teilchenstrom des nachgefüllten Luft-Gemisches es dorthin verdrängt hat. Mit fortschreitender Messdauer verlassen jedoch mehr N₂O-Moleküle das Zellvolumen Richtung restliches Probenvolumen (Drucksensoren-Segment und Leitungen) als in Gegentrichtung, so dass es in der Folge zur erforderlichen Durchmischung kommt und sich dadurch insgesamt weniger N₂O-Moleküle

im Strahlengang befinden. Ist die Durchmischung erfolgt, so ändert sich ihre Anzahl im Strahlengang nicht mehr und das Intensitätsniveau der Spektren ist zeitlich konstant.

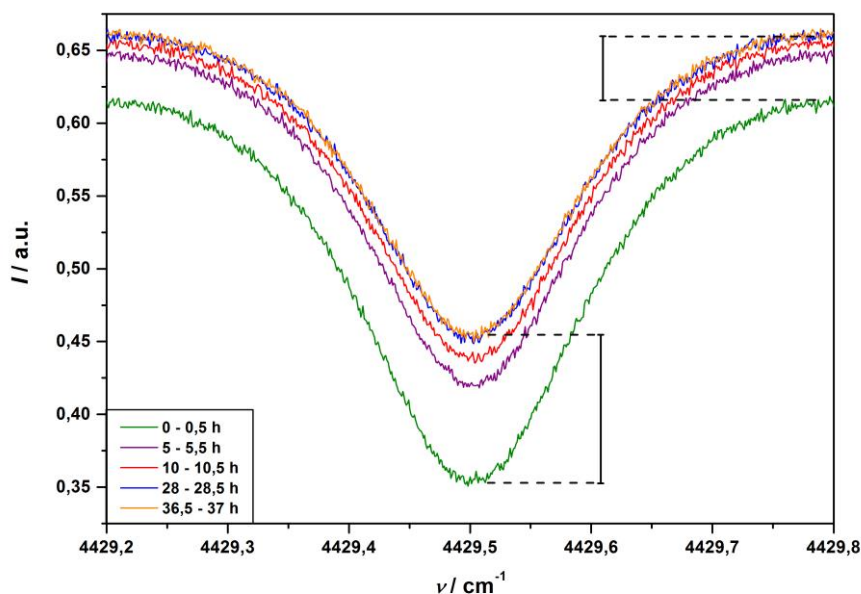


Abbildung 4-6. Durchmischungsvorgang des N₂O-Luft-Gemisches: Zunahme der am Detektor registrierten Intensität mit der Dauer der FTIR-Messung.

Das N₂O-Luft-Gemisch wurde insgesamt im Druckbereich von 204 bis 1296 hPa vermessen. Die dazugehörige Messzeit lag zwischen ca. 6 h und 42 h. Während der Hintergrundmessung wurden innerhalb von 81 h insgesamt 1560 Interferogramme aufgezeichnet. Aufgrund der unvorhersehbaren Dauer der Durchmischung kam es bei dem ersten der beiden barometrisch angesetzten Gemische (1296 hPa) zu einer Unterbrechung der kontinuierlichen Daten- bzw. Spektrenaufzeichnung von wenigen Stunden. Dieses fand jedoch vor der vollständigen Durchmischung der Probe statt und ist für die nachfolgende Auswertung somit unbedeutend. Bei der Druckstufe von 204 hPa fand außerdem eine durch einen Elektronikfehler des IFS 125HR verursachte Unterbrechung der Messung statt.

Als letzte wurde Messreihe II im Juni 2014 innerhalb von etwa drei Tagen durchgeführt. In diesem Rahmen wurden reine N₂O-Proben mit einem Druck von 1 hPa bei insgesamt drei unterschiedlichen optischen Weglängen von ca. 3 m, 6 m und 9 m vermessen. Die Anzahl an Probeninterferogrammen lag hierbei jeweils bei 240, welches einer Messdauer von ca. 12 h entsprach. Für jede optische Weglänge wurde eine separate Hintergrundmessung von 180 Interferogrammen innerhalb einer Messdauer von ca. 9 h durchgeführt. Bei dieser Messreihe wurde die Probenmessdauer im Vergleich zur Hintergrundmessung erhöht, um das Leckage-Verhalten der White-Zelle, welchem beim niedrigen Druck im Hinblick auf die Zusammensetzung der Probe eine besonders wichtige Rolle zukommt, durch Extrapolation der aufgezeichneten Druckkurve möglichst gut zu quantifizieren (s. Abschnitt 5.2).

5. Datenauswertung

Dieses Kapitel zeigt wie Zustandsgrößen der vermessenen N_2O -Gasproben ausgehend von der Auswertung der Kalibrierungen bzw. der Vergleichsmessungen der verwendeten Druck- und Temperaturmessketten ermittelt und wie die dazugehörigen FTIR-Spektren prozessiert wurden.

5.1. Bestimmung des Probendrucks

Die Ermittlung des auf die SI-Basiseinheiten [153,154] metrologisch rückgeführten Drucks der Gasprobe p und seiner Standardunsicherheit $u(p)$ folgt dem GUM [155,156] und wurde in insgesamt drei Auswertungsschritten (s. Abbildung 5-1) durchgeführt.

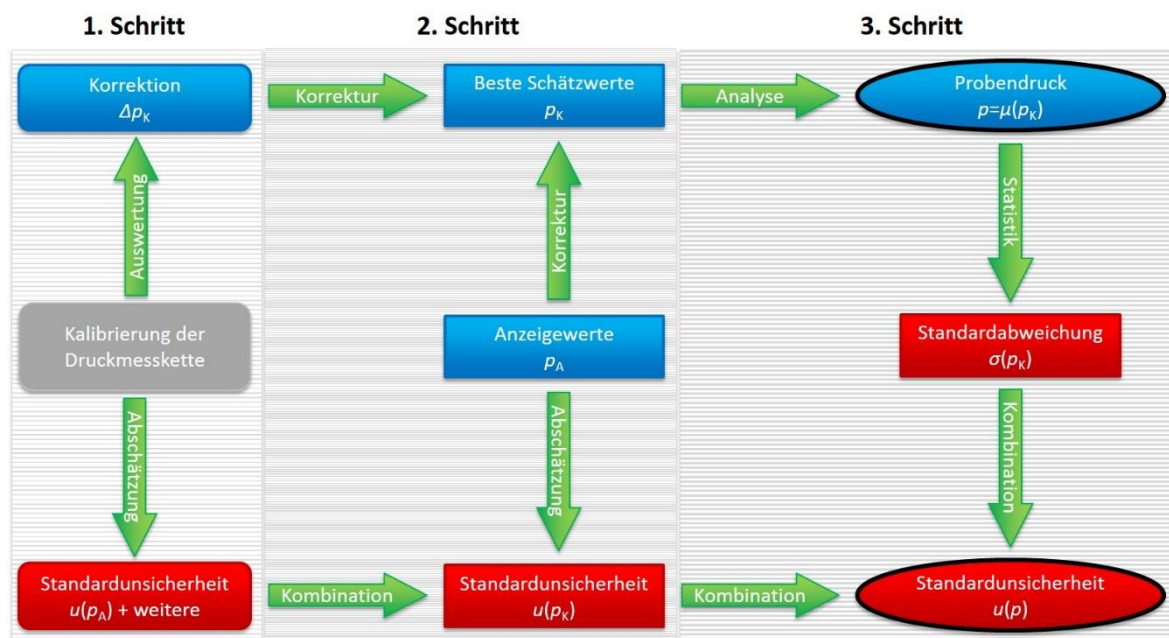


Abbildung 5-1. Ermittlung des rückgeführten Probendrucks und seiner Messunsicherheit ausgehend von der Kalibrierung der Druckmesskette. Die einzelnen Schritte sind mit unterschiedlichen Linienmustern hinterlegt. Zur Definition der einzelnen Größen siehe Text.

Die einzelnen Schritte lassen sich wie folgt untergliedern:

1. Zu Beginn wurden die Kalibrierdaten der verwendeten Druckmessketten modelliert, um im weiteren Verlauf beliebige im Kalibrierbereich gemessene Anzeigewerte der Druckmesskette p_A zu besten Schätzwerten p_K korrigieren zu können. Hierbei wurden Modellparameter zur Berechnung der Korrektur Δp_K in Abhängigkeit von p_A bestimmt. In diesem Rahmen wurde auch ein Modell zur Abschätzung der Standardmessunsicherheit der Anzeigewerte $u(p_A)$ als Funktion von p_A aufgestellt und die dazugehörigen Parameter bestimmt.

2. In einem zweiten Schritt wurden dann die einzelnen während der FTIR-Messungen kontinuierlich aufgezeichneten Anzeigewerte p_A mithilfe der in Schritt eins gewonnenen Modellgleichungen und den damit berechneten Korrekturen Δp_K zu den jeweiligen besten Schätzwerten des Drucks p_K umgerechnet und deren Standardmessunsicherheit $u(p_K)$ auf Basis von $u(p_A)$ wie auch von weiteren Unsicherheitsbeiträgen gemäß dem GUM [155,156] ermittelt.
3. Zum Schluss wurde der jeweilige kontinuierlich aufgezeichnete Druckverlauf anhand der besten Schätzwerte p_K analysiert und ein für die FTIR-Messung charakteristischer Druckwert p , nachfolgend als Probendruck bezeichnet, einschließlich seiner Standardunsicherheit $u(p)$ bestimmt.

Die beschriebenen Schritte werden in den nachfolgenden Unterabschnitten nacheinander behandelt.

5.1.1. Modellierung von Kalibrierdaten der Druckmessketten

Die Auswertungen der unterschiedlichen Kalibrierungen [250–254] einer Druckmesskette (s. Tabelle 3-4) liefen grundsätzlich analog zueinander ab. Im Folgenden wird deshalb zunächst die Auswertung der Kalibriermessungen der 1000-Torr-Messkette in chronologischer Reihenfolge behandelt. Die Auswertung der Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette folgt im Anschluss daran.

Kalibrierungen der 1000-Torr-Messkette

Tabelle 5-1 zeigt eine Zusammenfassung der Messdaten aus den drei für diese Arbeit relevanten Kalibrierungen der 1000-Torr-Messkette [250–252].

Tabelle 5-1. Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 bis Januar 2015 [250–252].

Januar 2013			Februar 2014			Januar 2015		
$p_{A,i}$ hPa	$\Delta p_{K,i}$ hPa	$u(p_{A,i})$ hPa	$p_{A,i}$ hPa	$\Delta p_{K,i}$ hPa	$u(p_{A,i})$ hPa	$p_{A,i}$ hPa	$\Delta p_{K,i}$ hPa	$u(p_{A,i})$ hPa
-0,10	0,10	0,13	5,10	-5,10	0,07	5,78	-5,78	0,23
13,70	0,10	0,12	19,90	-4,87	0,07	22,31	-5,59	0,25
58,70	0,10	0,12	64,50	-4,90	0,07	63,89	-5,54	0,24
128,80	0,10	0,12	134,75	-4,95	0,07	134,02	-5,52	0,25
259,10	-0,20	0,12	263,63	-5,13	0,09	265,68	-5,63	0,23
389,60	-0,60	0,12	395,54	-5,38	0,08	394,56	-5,87	0,26
519,90	-0,80	0,13	524,56	-5,70	0,08	526,36	-6,12	0,26
650,30	-1,10	0,12	656,48	-5,98	0,08	655,24	-6,37	0,23
780,60	-1,30	0,13	785,40	-6,20	0,08	786,99	-6,57	0,22
910,80	-1,40	0,12	917,14	-6,30	0,08	915,73	-6,69	0,22
1040,40	-1,30	0,12	1045,84	-6,27	0,08	1047,26	-6,66	0,22
1170,20	-1,10	0,12	1177,25	-6,05	0,08	1175,79	-6,56	0,13
1299,80	-0,60	0,12	1305,61	-5,70	0,07	1307,02	-6,22	0,13

Diese enthält die zur Modellierung benötigten Anzeigewerte der Druckmesskette $p_{A,i}$, die dazugehörigen Standardmessunsicherheiten des Anzeigewertes $u(p_{A,i})$ und die an den Anzeigewert anzubringenden Korrekturen $\Delta p_{K,i}$. Die Korrektur ist hierbei als Differenz zwischen dem Referenzwert $p_{R,i}$ und dem gemessenen Anzeigewert $p_{A,i}$ durch Gleichung (24) definiert. Die Anzeigewerte in der ersten Zeile von Tabelle 5-1 $p_{A,1}$ entsprechen hierbei dem gemessenen Offset-Wert des Sensors während der jeweiligen Kalibrierung $p_{O,K}$ ($p_{O,K} = p_{A,1}$).

$$\Delta p_{K,i} = p_{R,i} - p_{A,i} \quad (24)$$

Abbildung 5-2 zeigt eine offsetkorrigierte Darstellung der Korrektur $\Delta p_{K,i} - p_{O,K}$ in Abhängigkeit vom Anzeigewert $p_{A,i} - p_{O,K}$. Die Form der darin dargestellten Kurvenverläufe ist oberhalb von etwa 130 hPa qualitativ sehr ähnlich. Ihre erkennbare Verschiebung entlang der Ordinate legt eine zeitliche Drift des Drucksensors nahe. Der Trend dieser Drift zwischen den unterschiedlichen Kalibrierungen vom Januar 2013, über Februar 2014, bis Januar 2015 vollzieht sich zu positiveren Absolutwerten der Korrektur, d.h. gemäß der Definition in Gleichung (24) zu einer Abnahme der Anzeigewerte im Vergleich zum Referenzwert des Normalmessgerätes. Die Ursache dafür, dass diese Drift unterhalb von 130 hPa nicht mehr so eindeutig in Erscheinung tritt, dürfte in der begrenzten digitalen Auflösung der Messkette von $\Delta p_A = 0,1$ hPa liegen, deren Größenordnung in etwa der in diesem Druckbereich beobachteten Drift von wenigen Zehntel hPa entspricht. Die beobachtete Drift beschreibt die Langzeitpräzision des Sensors und unterstreicht sowohl die außerordentliche Bedeutung von regelmäßigen Kalibrierungen gegen Gebrauchsnormale als auch die Notwendigkeit ihrer Berücksichtigung bei der Bestimmung der Messunsicherheit von rückgeführten Messwerten. Denn eine FTIR-Messreihe ist oft durch einen Zeitraum von mindestens einigen Wochen von der dazugehörigen Kalibrierung getrennt.

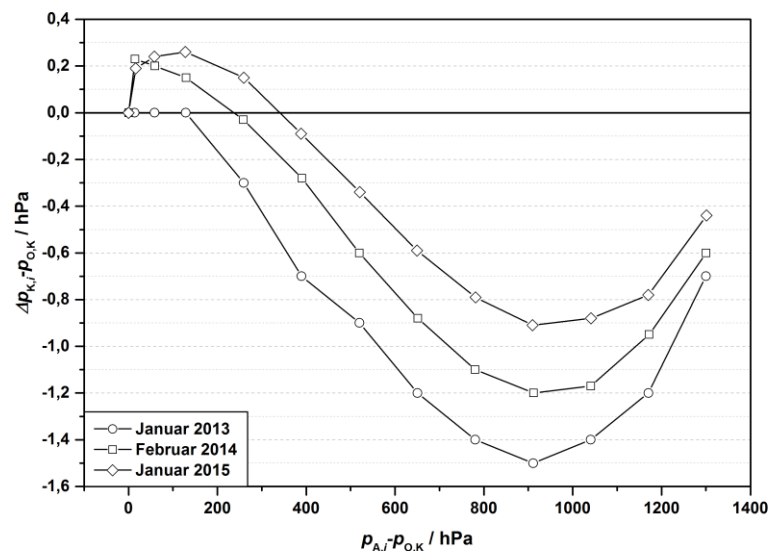


Abbildung 5-2. Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 bis Januar 2015 [250–252].

Zur Auswertung der Kalibrierdaten wurde das Beispiel für die „Kalibrierung eines Thermometers“ aus dem Anhang H.3 des GUM [155,156] herangezogen. Das darin beschriebene Vorgehen ermöglicht die Bestimmung einer linearen Kalibrierkurve nach der Methode der kleinsten Quadrate. Um die Korrektur Δp_K für einen beliebigen Anzeigewert p_A des Sensors zu bestimmen, wurde demgemäß Gleichung (25) an die gemessenen Korrekturen $\Delta p_{K,i}$ in Abhängigkeit der dazugehörigen Anzeigewerte $p_{A,i}$ angepasst. Der Unsicherheitsbeitrag seitens dieser Modellierung $u(\Delta p_K)$ ist in Gleichung (26) definiert.

$$\Delta p_K = a_0 + a_1 \cdot (p_A - p_B) \quad (25)$$

$$u(\Delta p_K) = \left[(u(a_0))^2 + (u(a_1) \cdot (p_A - p_B))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

Hierbei stehen a_0 für den Achsenabschnitt und a_1 für die Steigung der Kalibriergeraden sowie p_B für einen Bezugswert des Drucks. Dessen Festlegung auf den arithmetischen Mittelwert der Anzeigewerte $\mu(p_{A,i})$, d.h. $p_B = \mu(p_{A,i})$, ermöglicht die Beseitigung der Korrelation zwischen den beiden Geradenparametern und somit eine einfachere Berechnung ihrer Standardunsicherheiten. Unter Minimierung der Summe der quadratischen Abweichungen von Δp_K zu $\Delta p_{K,i}$ lassen sich dann die Bestimmungsgleichungen (27) und (28) für den Achsenabschnitt und die Steigung der Kalibriergeraden mit n_i als Anzahl der Kalibrierpunkte ableiten [155,156].

$$a_0 = \frac{(\sum_i^{n_i} \Delta p_{K,i}) \cdot (\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B)^2)}{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B)^2)} \quad (27)$$

$$a_1 = \frac{(\sum_i^{n_i} \Delta p_{K,i} (p_{A,i} - p_B)) \cdot (\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B))}{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B)^2)} - \frac{(\sum_i^{n_i} \Delta p_{K,i}) \cdot (\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B))}{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B)^2)} \quad (28)$$

Die Standardunsicherheiten von a_0 und a_1 ergeben sich hierbei zu Gleichung (29) und (30) [155,156].

$$u(a_0) = \left[\frac{\sum_i^{n_i} (\Delta p_{K,i} - \Delta p_K)^2 \cdot (\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B)^2)}{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B)^2) \cdot (n_i - 2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

$$u(a_1) = \left[\frac{\sum_i^{n_i} (\Delta p_{K,i} - \Delta p_K)^2}{\left(\sum_i^{n_i} (p_{A,i} - p_B)^2 \right) \cdot (n_i - 2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

Da die gemessene Korrektur (s. Abbildung 5-2) in allen Fällen ein vom linearen Verlauf abweichendes Verhalten zeigte, wurde der Kalibrierbereich in jeweils zwei Teilabschnitte unterteilt und für jeden Teilbereich eine eigene Kalibriergerade angepasst. Als Trennpunkt der beiden Teilbereiche eignete sich hierbei der Anzeigewert mit dem Maximalbetrag der gemessenen Korrektur bei $p_{A,10}$, welcher bei allen Kalibrierungen bei etwa 915 hPa (s. Zeile 10 in Tabelle 5-1) lag, so dass jeweils die Teilbereiche von ca. 0 bis 915 hPa (Zeilen 1-10) sowie ca. 915 bis 1300 hPa (Zeilen 10-13) mithilfe von Gleichung (27) bis Gleichung (28) durch eine separate Kalibriergerade angenähert wurden. Per Definition galten die Geradenparameter des ersten Teilbereichs für $p_A \leq p_{A,10}$ und die des zweiten Teilbereichs für $p_A > p_{A,10}$, wie dieses für die modellierte Korrektur Δp_K und ihre Standardunsicherheit $u(\Delta p_K)$ in Gleichung (31) bis Gleichung (34) wiedergegeben ist.

$$\Delta p_K = a_{01} + a_{11} \cdot (p_A - p_{01}) \text{ für } p_A \leq p_{A,10} \quad (31)$$

$$u(\Delta p_K) = [u(a_{01})^2 + u(a_{11})^2 \cdot (p_A - p_{01})^2]^{\frac{1}{2}} \text{ für } p_A \leq p_{A,10} \quad (32)$$

$$\Delta p_K = a_{02} + a_{12} \cdot (p_A - p_{02}) \text{ für } p_A > p_{A,10} \quad (33)$$

$$u(\Delta p_K) = [u(a_{02})^2 + u(a_{12})^2 \cdot (p_A - p_{02})^2]^{\frac{1}{2}} \text{ für } p_A > p_{A,10} \quad (34)$$

Zur Unterscheidung zwischen den Geradenparametern der beiden unterschiedlichen Teilbereiche wurde hierbei den oben verwendeten Parameterbezeichnungen eine Laufziffer im Index hinzugefügt („1“ für Teilbereich 1 von ca. 0-915 hPa und „2“ für Teilbereich 2 von ca. 915-1300 hPa). Tabelle 5-2 fasst alle auf diese Weise berechneten Geradenparameter und ihre Standardunsicherheiten zusammen.

Tabelle 5-2. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 bis Januar 2015 [250–252].

Bereich	Teilbereich 1					Teilbereich 2				
Kalibrierung	a_{01}	$u(a_{01})$	a_{11}	$u(a_{11})$	p_{B1}	a_{02}	$u(a_{02})$	a_{12}	$u(a_{12})$	p_{B2}
Monat Jahr	hPa	hPa	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	hPa	hPa	hPa	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	hPa
Januar 2013	-0,500	0,029	-1,842	0,092	371,14	-1,100	0,072	2,005	0,500	1105,30
Februar 2014	-5,451	0,039	-1,626	0,123	376,70	-6,080	0,057	1,558	0,392	1111,46
Januar 2015	-5,968	0,046	-1,264	0,147	377,06	-6,533	0,056	1,160	0,387	1111,45

Ein offsetkorrigierter Vergleich zwischen der jeweils angepassten Kalibriergeraden und der gemessenen Korrektur ist im oberen Panel von Abbildung 5-3 bis Abbildung 5-5 zu sehen. In deren unterem Panel werden jeweils die Abweichungen der modellierten von der gemessenen Korrektur

$\Delta p_K - \Delta p_{K,i}$ prozentual auf den offsetkorrigierten Anzeigewert $p_{A,i} - p_{O,K}$ bezogen. Die Darstellungen zeigen eine insgesamt zufriedenstellende Modellierung der Kalibrierdaten: Alle Kalibriergeraden liegen deutlich innerhalb der erweiterten Unsicherheit der gemessenen Anzeigewerte. Bis auf die niedrigsten Messpunkte $p_{A,2}$ der Kalibrierreihen vom Januar 2013 und 2015 bei etwa 15 hPa (Residuen bis 0,43 %) liegen alle relativen Residuen innerhalb von 0,12 %. Somit eignen sich die bestimmten Modellgleichungen für den Messbereich von ca. 60 bis 1300 hPa besonders gut.

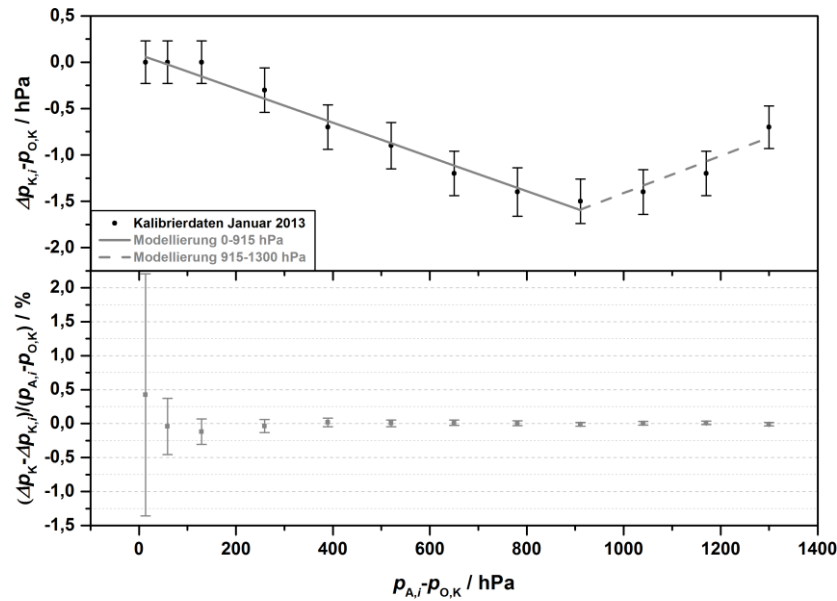


Abbildung 5-3. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 [250].

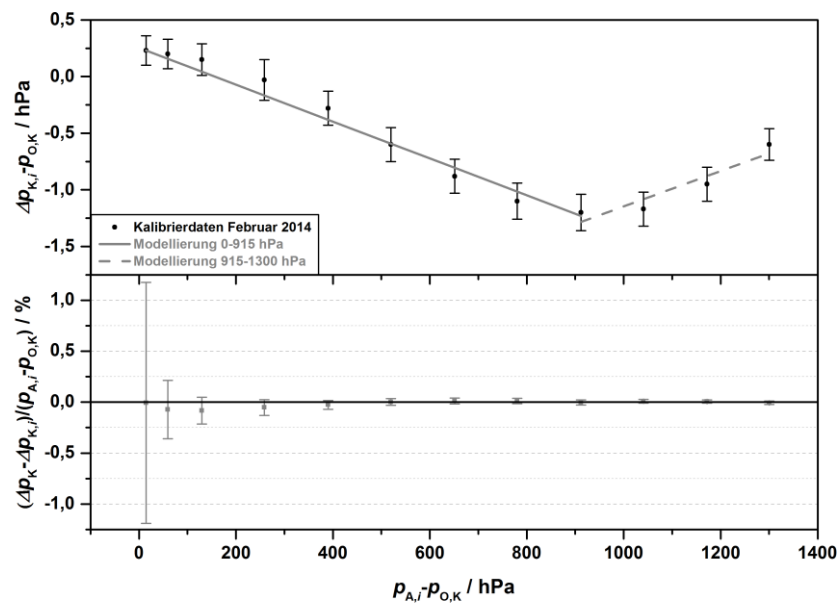


Abbildung 5-4. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Februar 2014 [251].

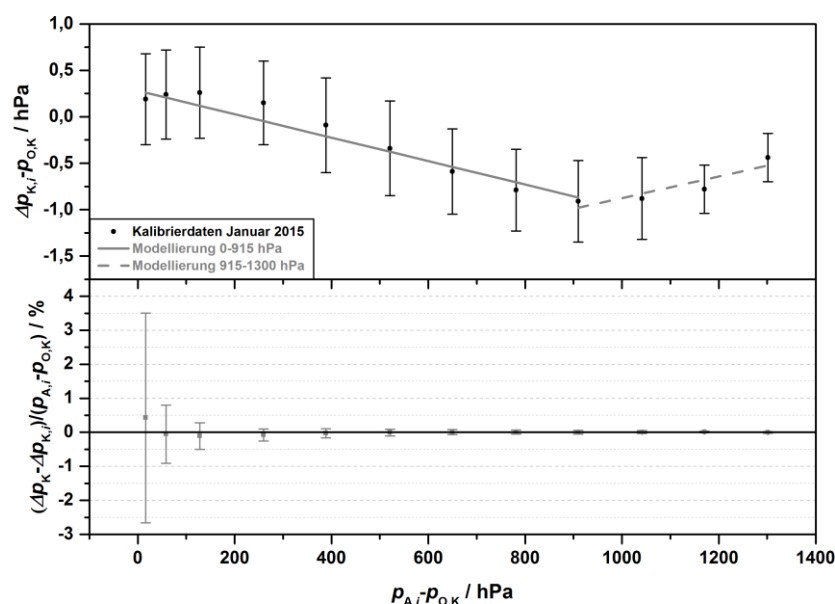


Abbildung 5-5. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2015 [252].

Mithilfe der oben bestimmten Kalibriergeraden konnte nun ein beliebiger, im Kalibrierbereich liegender Messwert p_A in einen metrologisch rückgeführten besten Schätzwert p_K umgerechnet werden. Die geringen Abweichungen zwischen Geradenmodell und Kalibriermessung wurden im Rahmen des in Abschnitt 5.1.2 erläuterten Unsicherheitsbudgets durch Einbeziehen der Standardunsicherheit der ermittelten Geradenparameter berücksichtigt.

Damit für jeden beliebigen Messwert neben der Korrektur auch die Standardmessunsicherheit $u(p_K)$ ermittelt werden konnte, war es notwendig, die Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes $u(p_{A,i})$ in Abhängigkeit vom Anzeigewert $p_{A,i}$ selbst zu beschreiben. Bei allen drei Auswertungen wurde hierfür ein Polynom 2. Grades, wie dieser in Gleichung (35) angegeben ist, mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate an die Kalibrierdaten angepasst.

$$u(p_A) = b_0 + b_1 \cdot (p_A) + b_2 \cdot (p_A)^2 \quad (35)$$

In Gleichung (35) bilden b_0 den Achsenabschnitt und b_1 sowie b_2 die Parameter des angepassten Polynoms. Die bestimmten Parameterwerte sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst.

Tabelle 5-3. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 bis Januar 2015 [250–252].

Kalibrierung	b_0	b_1	b_2
Monat Jahr	$1 \cdot 10^{-2}$ hPa	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-8}$ hPa ⁻¹
Januar 2013	11,820	1,520	-1,249
Februar 2014	6,598	3,918	-2,783
Januar 2015	23,007	10,883	-14,323

Abbildung 5-6 bis Abbildung 5-8 zeigen in ihrem oberen Panel jeweils einen graphischen Vergleich der Polynom Anpassungen. Die auf den offsetkorrigierten Anzeigewert $p_{A,i} - p_{O,K}$ bezogenen Residuen der Modellfunktion $u(p_A) - u(p_{A,i})$ sind im unteren Panel der jeweiligen Darstellung aufgeführt. Diese liegen allesamt deutlich unter 0,1 % und sind somit im gegebenen Rahmen in ihrer Größenordnung vernachlässigbar. Dies bestätigt, dass die durchgeführte Anpassung in allen Fällen angemessen ist.

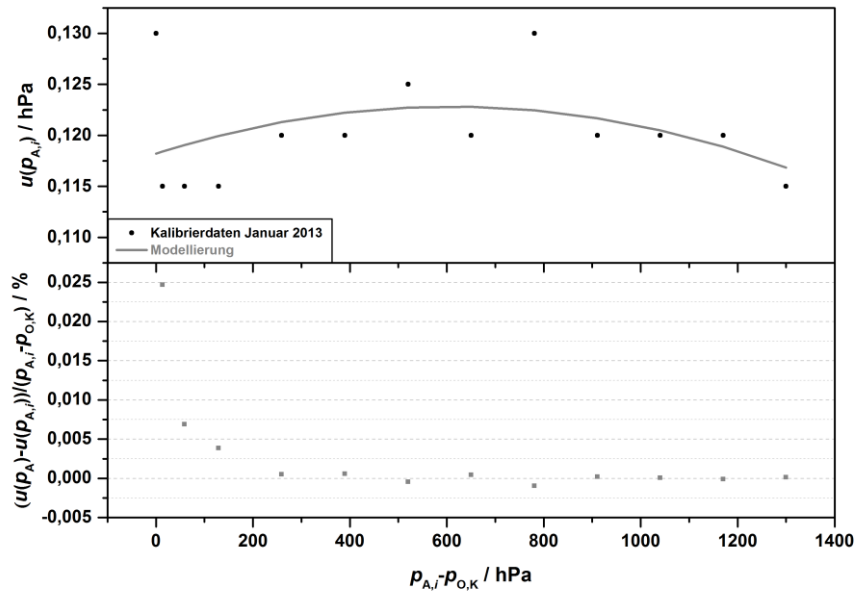


Abbildung 5-6. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 [250].

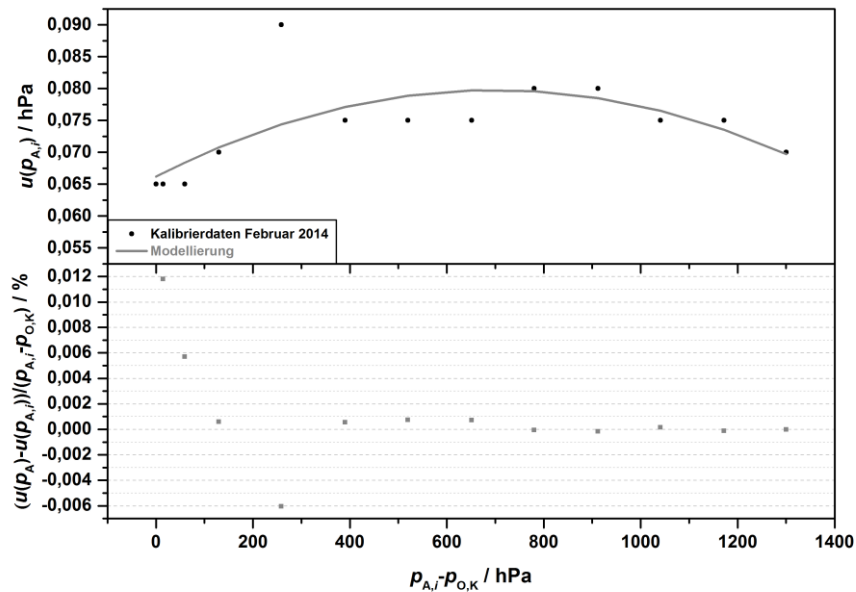


Abbildung 5-7. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Februar 2014 [251].

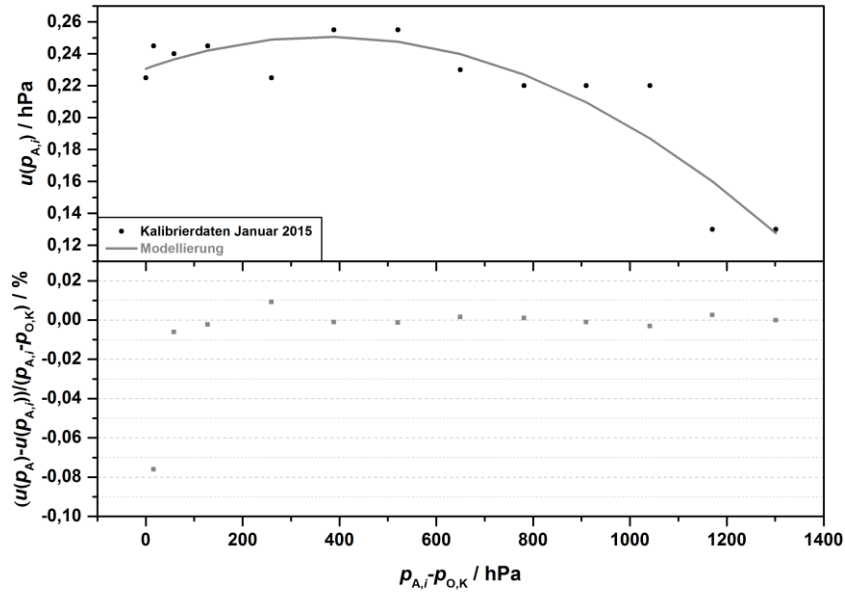


Abbildung 5-8. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2015 [252].

Anhand der hier gewonnenen Polynomgleichungen konnte nun zu einer beliebigen, im Kalibrierbereich liegenden Korrektur Δp_K die dazugehörige Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes $u(p_A)$ abgeschätzt werden.

Kalibrierungen der 1-Torr-Messkette

Im Messbereich der 1-Torr- Druckmesskette musste zusätzlich noch die thermische Effusion des Gases und die damit verbundene Gasart- und Temperaturspezifität der Druckmessung berücksichtigt werden [267]. Dieser Effekt ist durch den Temperaturgradienten, welcher sich aufgrund des Temperaturunterschieds zwischen einem beheizten Drucksensor (T_S) und dem Gasmedium in einem Referenzvolumen ($T_{G,K}$) entlang der am Sensor anliegenden Gasleitung ausbildet, bedingt. Abhängig vom Absolutdruck des Gases kann die abweichende Sensortemperatur zu einer signifikanten Differenz von bis zu mehreren Prozent zwischen dem Druck an der Sensormembran ($p_{S,i}(N_2)$) und dem Druck in dem Referenzvolumen ($p_{R,i}$) führen [268–273]. Das Ausmaß des Effekts hängt vom kleinsten Leitungsdurchmesser innerhalb des Temperaturgradienten zwischen den beiden Bereichen unterschiedlicher Temperatur ab. Im viskosen Regime der Gasströmung wird die Geschwindigkeitsdifferenz der Teilchen aufgrund ihrer kurzen mittleren freien Weglänge $\bar{\lambda}$ im Vergleich zum Leitungsdurchmesser d und der damit verbundenen hohen Anzahl an Teilchenstößen ausgeglichen. Bei molekularer Strömung dagegen ist $\bar{\lambda}$ vergleichsweise groß, so dass hauptsächlich Teilchenstöße mit der Leitungswand stattfinden und der Ausgleich nicht mehr erfolgt. Eine viskose Strömungsart liegt gewöhnlich oberhalb von etwa 1 hPa vor. Eine molekulare Strömung etwa zwei Größenordnungen darunter [273]. Der Messbereich des 1-Torr-Sensors fällt somit in einen Übergangsbereich zwischen

den beiden Strömungsarten. Folglich lag an der Sensormembran ein größerer Druck an als im Referenzvolumen mit der niedrigeren Temperatur. Um diesen zu bestimmen, musste der Referenzwert des Normalmessgerätes $p_{R,i}$ um den Beitrag der thermischen Effusion in Form des Faktors $K_E(N_2)$ korrigiert werden. Für die Korrektur wurde eine für den Übergangsbereich empirisch aufgestellte Beziehung, wie sie in Gleichung (36) angegeben ist, verwendet [268–273].

$$p_{S,i}(N_2) = p_{R,i} \cdot K_E(N_2)$$

$$= p_{R,i} \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{\frac{T_S}{T_{G,K}}} - 1}{\frac{0,0181}{Kn(N_2)^2} + \frac{0,229}{Kn(N_2)} + \frac{0,211}{\sqrt{Kn(N_2)}} + 1} \right) \quad (36)$$

Die Knudsen-Zahl Kn im Nenner von Gleichung (36) kann mithilfe der dynamischen Viskosität η und der mittleren Teilchengeschwindigkeit \bar{v} unter Anwendung von Gleichung (37) berechnet werden, wobei zur Bestimmung von \bar{v} eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten in guter Näherung angenommen werden kann [273].

$$Kn(N_2) = \frac{\pi \cdot \eta(N_2) \cdot \bar{v}(N_2)}{4 \cdot d \cdot p_{R,i}} = \frac{\pi \cdot \eta(N_2) \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T_M}{\pi \cdot M(N_2)}}}{4 \cdot d \cdot p_{R,i}} \quad (37)$$

Im angegebenen Ausdruck ist R die universelle Gaskonstante, $M(N_2)$ die Molmasse und $\eta(N_2)$ die dynamische Viskosität des Gases – in diesem Falle Stickstoff (s. Abschnitt 3.6). Hierin liegt die Gasartspezifität der thermischen Effusion begründet. Als Temperatur bietet sich in diesem Zusammenhang der arithmetische Mittelwert über die Sensortemperatur und die Temperatur des Gasmediums während der Kalibrierung $T_M = (T_S + T_{G,K}) / 2$ an.

Für die Bestimmung der Korrektur $\Delta p_{S,i}$, wie diese bei gleicher Temperatur des Sensors und des Gasmediums auftreten würde, wurden die gemessenen Referenzwerte $p_{R,i}$ zunächst mithilfe von Gleichung (36) zu Referenzwerten am Sensor $p_{S,i}(N_2)$ umgerechnet. Hierbei wurden die Sensortemperaturen $T_S = 320,05$ K (s. Tabelle 3-3) und die Gastemperatur während der jeweiligen Kalibrierung $T_{G,K}$ (s. Tabelle 3-4) verwendet. Die Knudsen-Zahl wurde gemäß Gleichung (37) mit $R = 8,314462$ J/(K·mol) und $u(R) = 8 \cdot 10^{-6}$ J/(K·mol) [274], $M(N_2) = 28,0137$ kg/mol (Summe der Einzelmassen der Isotope) und $u(M) = 5 \cdot 10^{-4}$ kg/mol [275] sowie $d = 1,06$ cm als vom PTB-Kollegen Oliver Ott eigens gemessenem Innendurchmesser des ISO-KF-Anschlusses des Sensors (Messungen zufolge baut sich der Temperaturgradient entlang dieser Leitungsstrecke überwiegend ab) ermittelt. Die Bestimmung der Knudsen-Zahl erforderte außerdem noch die Kenntnis der dynamischen Viskosität von Stickstoff $\eta(N_2)$ für einen beliebigen Wert von T_M . Hierzu wurden aus der Literatur [276] bezogene Werte $\eta_L(N_2)$ im Temperaturbereich von 213,15 bis 383,15 K (Intervall von

1 K) mithilfe des Polynoms 2.Grades aus Gleichung (38) modelliert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass $\eta_L(N_2)$ gemäß den Angaben im vorliegenden Messbereich des Sensors keine relevante Druckabhängigkeit zeigt.

$$\eta(N_2) = a_\eta(N_2) \cdot T_M^2 + b_\eta(N_2) \cdot T_M + c_\eta(N_2) \quad (38)$$

Eine Abbildung zur Polynomanpassung an die Literaturdaten ist in Abbildung A - 1 im Anhang zu sehen. Tabelle 5-4 gibt die so bestimmten Polynomparameter an.

Tabelle 5-4. Polynomielle Modellierung der dynamischen Viskosität [276] von Stickstoff in Abhängigkeit der Temperatur T_M .

$a_\eta(N_2)$	$b_\eta(N_2)$	$c_\eta(N_2)$
$1 \cdot 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-2}$	$1 \cdot 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
-3,292	6,604	1,034

Die direkt am Sensor anliegende Korrektur $\Delta p_{S,i}(N_2)$ wurde anschließend anhand der Referenzwerte am Sensor $p_{S,i}(N_2)$ und der gemessenen Anzeigewerte $p_{A,i}$ gemäß Gleichung (39) ermittelt.

$$\Delta p_{S,i}(N_2) = p_{S,i}(N_2) - p_{A,i} \quad (39)$$

Der Standardunsicherheitsbeitrag seitens der Korrektur um die thermische Effusion wurde an dieser Stelle konservativ mit 5 % zu $u(K_E(N_2)) = 0,05 \cdot |K_E(N_2) - 1|$ (s. Gleichung (36)) abgeschätzt und gemäß Gleichung (40) mit der Standardmessunsicherheit der gemessenen Anzeigewerte $u(p_{A,i})$ zur Standardmessunsicherheit der Anzeigewerte am Sensor $u(p_{S,i}(N_2))$ kombiniert.

$$u(p_{S,i}(N_2)) = \left[u(p_{R,i})^2 + u(K_E(N_2))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6 fassen die Daten der beiden relevanten Kalibrierungen [253,254] (s. Tabelle 3-4) in Form der offsetkorrigierten Werte $p_{A,i} - p_{O,K}$, $\Delta p_{K,i} + p_{O,K}$ und $\Delta p_{S,i}(N_2) + p_{O,K}$ sowie von $u(p_{A,i})$ und $u(p_{S,i}(N_2))$ zusammen. Die während der Kalibrierungen gemessenen Offset-Werte liegen hierbei jeweils bei $p_{O,K} = -3 \cdot 10^{-4} \text{ hPa}$. Die dazugehörige Standardmessunsicherheit beträgt $u(p_{O,K}) = 0,29 \cdot 10^{-4} \text{ hPa}$.

Im weiteren Verlauf wurde die direkt am Sensor anliegende Korrektur $\Delta p_{S,i}(N_2) + p_{O,K}$ in Abhängigkeit vom Anzeigewert $p_{A,i} - p_{O,K}$ unter Anwendung einer analogen Beziehung, wie sie in Gleichung (25) angegeben ist, modelliert, um für beliebige Anzeigewerte die Korrektur $\Delta p_S(N_2)$ berechnen zu können.

Tabelle 5-5. Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom Juli 2013 [253].

$p_{A,i} - p_{O,K}$	$\Delta p_{K,i} + p_{O,K}$	$u(p_{A,i})$	$\Delta p_{S,i} (N_2) + p_{O,K}$	$u(p_{S,i} (N_2))$
hPa	hPa	hPa	hPa	hPa
0,00130	-0,00001	0,00004	0,00004	0,00004
0,00200	-0,00001	0,00004	0,00006	0,00004
0,00310	-0,00011	0,00004	-0,00001	0,00004
0,00510	-0,00012	0,00004	0,00002	0,00004
0,00910	-0,00014	0,00004	0,00008	0,00004
0,01320	-0,00024	0,00004	0,00003	0,00005
0,02020	-0,00032	0,00005	0,00003	0,00005
0,03020	-0,00038	0,00005	0,00003	0,00006
0,05010	-0,00036	0,00007	0,00008	0,00008
0,09000	-0,00046	0,00011	-0,00004	0,00011
0,12980	-0,00045	0,00011	-0,00007	0,00011
0,19950	-0,00053	0,00017	-0,00023	0,00017
0,29980	-0,00076	0,00024	-0,00053	0,00024
0,49920	-0,00118	0,00040	-0,00103	0,00040
0,89760	-0,00190	0,00072	-0,00181	0,00072
1,29550	-0,00145	0,00104	-0,00138	0,00104

Tabelle 5-6. Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom September 2014 [254].

$p_{A,i} - p_{O,K}$	$\Delta p_{K,i} + p_{O,K}$	$u(p_{A,i})$	$\Delta p_{S,i} (N_2) + p_{O,K}$	$u(p_{S,i} (N_2))$
hPa	hPa	hPa	hPa	hPa
0,00130	-0,00001	0,00004	0,00004	0,00004
0,00200	-0,00001	0,00004	0,00006	0,00004
0,00300	-0,00001	0,00004	0,00009	0,00004
0,00500	-0,00003	0,00004	0,00011	0,00004
0,00900	-0,00004	0,00004	0,00018	0,00004
0,01310	-0,00016	0,00004	0,00012	0,00005
0,02010	-0,00017	0,00005	0,00018	0,00005
0,03010	-0,00027	0,00005	0,00014	0,00006
0,04990	-0,00014	0,00007	0,00030	0,00008
0,08950	-0,00002	0,00011	0,00040	0,00011
0,12910	0,00023	0,00011	0,00060	0,00011
0,19850	0,00047	0,00017	0,00077	0,00017
0,29780	0,00075	0,00024	0,00098	0,00024
0,49640	0,00097	0,00040	0,00112	0,00040
0,89450	0,00099	0,00072	0,00108	0,00072
1,29320	0,00073	0,00104	0,00080	0,00104

Hierzu wurde der Kalibrierbereich in zwei Teilbereiche unterteilt. Als Trennpunkt dienten hierbei $p_{A,9}$ (Juli 2013) bzw. $p_{A,14}$ (September 2014), so dass die Teilbereiche von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ bis 0,05 hPa und ca. 0,05 bis 1,3 hPa (Zeilen 1-9 bzw. 9-16 in Tabelle 5-5) sowie von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ bis 0,5 hPa und ca. 0,5 bis 1,3 hPa (Zeilen 1-14 bzw. 14-16 in Tabelle 5-6) analog zu Gleichung (31) bis Gleichung (34) durch eine separate Kalibriergerade angenähert wurden. Per Definition galten die Geradenparameter des ersten Teilbereichs hier für $p_A \leq p_{A,9}$ bzw. $p_A \leq p_{A,14}$ und die des zweiten Teilbereichs für $p_A > p_{A,9}$ bzw. $p_A > p_{A,14}$. Die so bestimmten Parameter und ihre Standardunsicherheiten sind in Tabelle 5-7 wiedergegeben.

Tabelle 5-7. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom Juli 2013 und September 2014 [253,254].

Bereich	Teilbereich 1					Teilbereich 2				
Kalibrierung	a_{01}	$u(a_{01})$	a_{11}	$u(a_{11})$	p_{B1}	a_{02}	$u(a_{02})$	a_{12}	$u(a_{12})$	p_{B2}
Monat Jahr	10^{-4} hPa		10^{-4}		10^{-2} hPa	10^{-4} hPa		10^{-4}		10^{-1} hPa
Juli 2013	0,396	0,102	7,728	6,651	1,492	-6,276	1,166	-14,171	2,795	4,327
September 2014	3,639	0,289	23,872	2,067	9,606	10,012	0,579	-4,112	1,780	8,947

Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 zeigen die Modellanpassungen (oberes Panel) und die dazugehörigen Residuen (unteres Panel). Die beiden dargestellten Modellierungen liefern insgesamt zufriedenstellende Ergebnisse: Bis auf die beiden niedrigsten Druckpunkte der Kalibrierreihe vom September 2014 liegen die Kalibriergeraden immer deutlich innerhalb der erweiterten Messunsicherheit des Anzeigewertes. Im Messbereich von ca. 0,05 bis 1,3 hPa liegen alle relativen Residuen innerhalb von 0,12 %.

Beim Vergleich der beiden Kalibrierreihen untereinander ist anzumerken, dass die Kurvenverläufe der gemessenen Korrektur eine unterschiedliche Form aufweisen. Die Langzeitpräzision des Sensors ist somit nicht hauptsächlich durch eine Drift entlang der Ordinate charakterisiert.

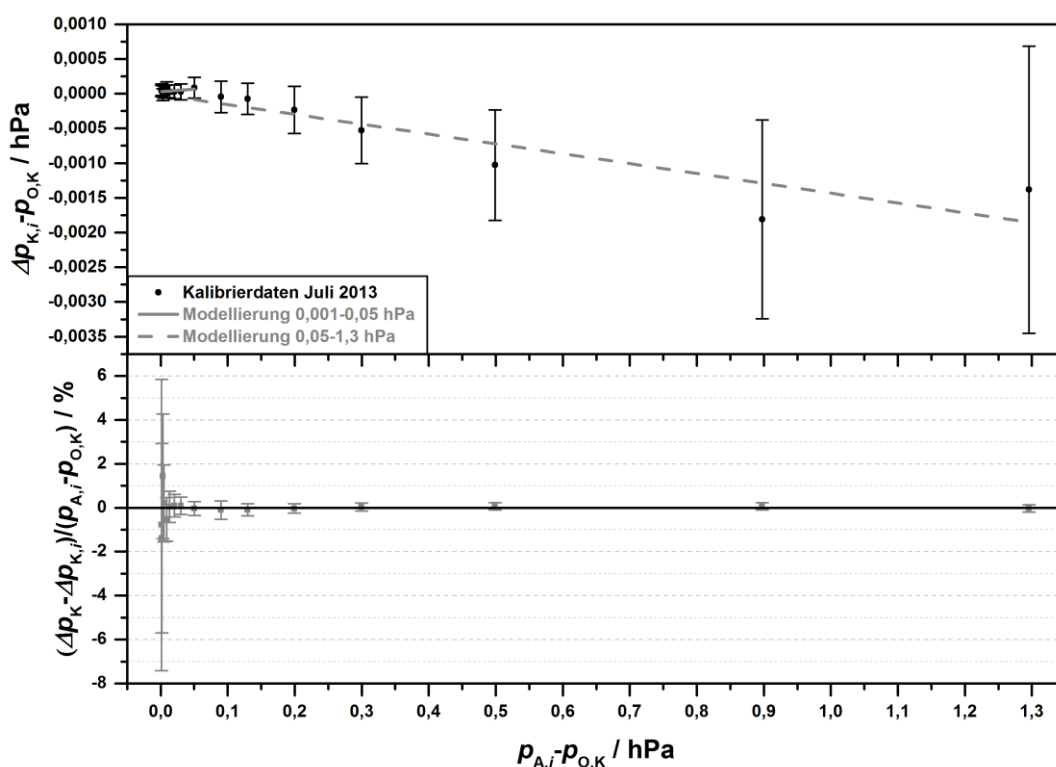


Abbildung 5-9. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom Juli 2013 [253].

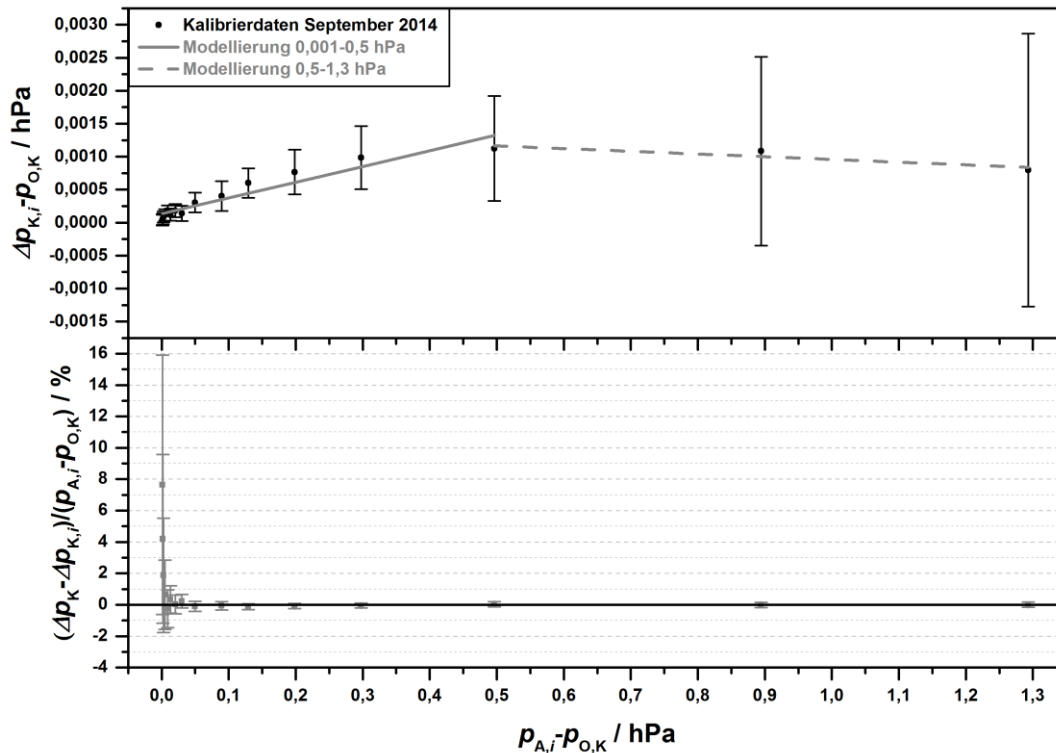


Abbildung 5-10. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom September 2014 [254].

Zum Schluss wurde ein Polynom 2. Grades, wie dieses in Gleichung (35) angegeben ist, an die Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes am Sensor $u(p_{S,i}(N_2))$ in Abhängigkeit vom Anzeigewert $p_{A,i} - p_{O,K}$ angepasst, um für beliebige Anzeigewerte die Standardmessunsicherheit der Anzeigewerte am Sensor $u(p_S(N_2))$ berechnen zu können. Tabelle 5-8 zeigt die dazugehörigen Polynomparameter.

Tabelle 5-8. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten des 1-Torr-Sensors vom Juli 2013 bis September 2014 [253,254].

Kalibrierung	b_0	b_1	b_2
Monat Jahr	$1 \cdot 10^{-5}$ hPa	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$ hPa ⁻¹
Juli 2013	3,763	6,812	7,131
September 2014	3,741	6,867	6,828

Die Anpassungen sowie die Residuen des Modells sind in Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12 dargestellt. Auch in diesen beiden Fällen erwies sich die Polynomanpassung als geeignet. Denn alle Residuen, außer den niedrigsten Druckpunkten der beiden Kalibrierreihen, liegen unter 0,1 % und sind somit im gegebenen Rahmen in ihrer Größenordnung vernachlässigbar. Der Messbereich um die niedrigsten Druckpunkte ist für diese Arbeit von geringer Relevanz, da mit dieser Druckmesskette nur Drücke um 1 hPa gemessen wurden (s. Abschnitt 5.1.2).

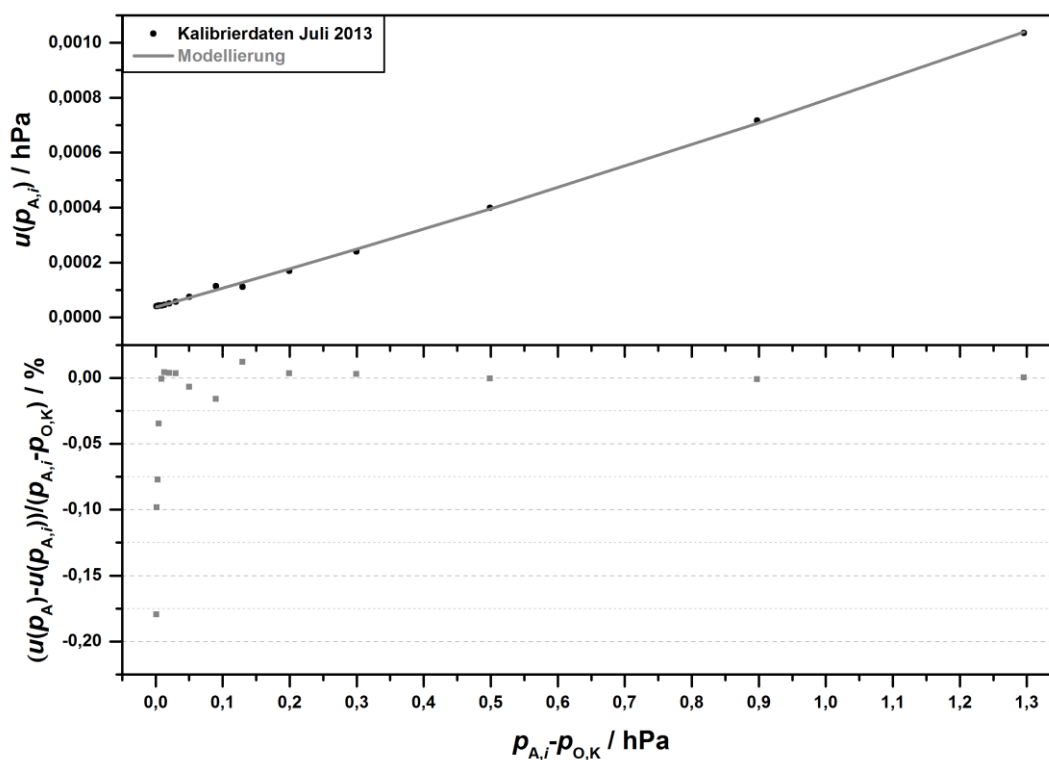


Abbildung 5-11. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten des 1-Torr-Sensors vom Juli 2013 [253].

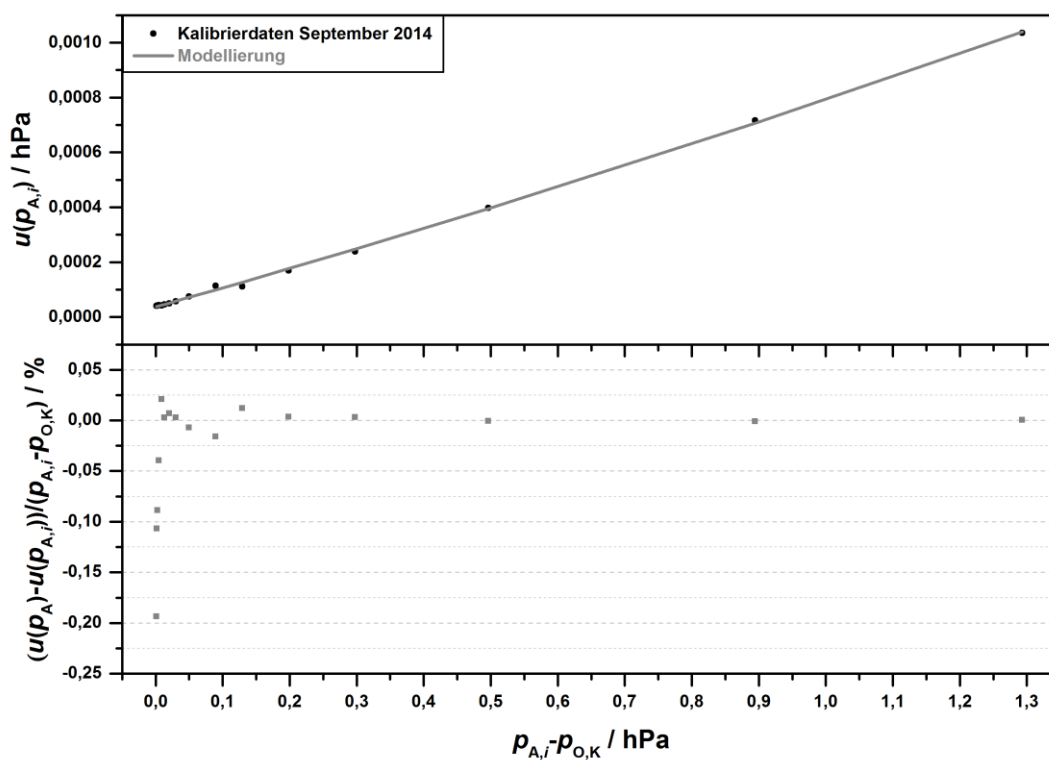


Abbildung 5-12. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten des 1-Torr-Sensors vom September 2014 [254].

Resümierend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass alle relevanten Kalibrierreihen im jeweils verwendeten Messbereich der Druckmesskette mit Residuen von weniger als 0,12 % des offsetkorrigierten Anzeigewertes gemäß der Standardprozedur des GUM [155,156] zufriedenstellend angenähert werden konnten und somit eine genaue Druckmessung sowie eine stets angemessene Abschätzung der dazugehörigen Messunsicherheiten gegeben ist.

5.1.2. Berechnung von metrologisch rückgeführten Druckwerten

Bester Schätzwert des Drucks

Zur Berechnung der metrologisch rückgeführten Einzelwerte zu Messreihe I und III wurden gemäß den vermessenen Druckbereichen (s. Abschnitt 4.1.2 und 4.2.2) Aufzeichnungen der 1000-Torr-Messkette herangezogen, während für die Niederdruckmessungen aus Messreihe II die Aufzeichnungen der 1-Torr-Messkette verwendet wurden. In dem Zusammenhang wurden die während der FTIR-Messungen kontinuierlich aufgezeichneten Druckwerte p_A mithilfe der im vorigen Abschnitt bestimmten Kalibriergeraden und der Beziehung in Gleichung (41) zu besten Schätzwerten des Drucks p_K umgerechnet.

$$p_K = p_A + \Delta p_K + p_{O,K} - p_{O,M} \quad (41)$$

In der für die 1000-Torr-Messkette angegebenen Gleichung (41) entspricht $p_{O,M}$ dem vor der jeweiligen Messreihe gemessenen Offset-Wert des Drucksensors (s. Tabelle 4-1). Für die Berechnung der rückgeführten Einzelwerte diente grundsätzlich immer die Kalibrierung, welche der analysierten Messreihe vorausgegangen war, als Grundlage. Die rückgeführten Messwerte der Messreihe I (Eigenverbreiterungs- und Eigenverschiebungskoeffizienten) wurden demgemäß auf Basis der Kalibrierung der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 und die der Messreihe III (Luftverbreiterungs- und Luftverschiebungskoeffizienten) anhand deren Kalibrierung vom Februar 2014 berechnet. Die Auswertung der Aufzeichnungen zu Messreihe II (Linienstärken) erfolgte derweil mithilfe der Kalibrierung der 1-Torr-Messkette vom Juli 2013. Bei der Letzteren wurden die Anzeigewerte allerdings, gemäß Gleichung (42), zusätzlich um den Beitrag der thermischen Effusion $K_E(N_2O)$ korrigiert, um so den Druck in der Messzelle mithilfe des Drucks an der Sensormembran zu erhalten.

$$p_K = (p_A + \Delta p_S + p_{O,K} - p_{O,M}) \cdot K_E(N_2O) \quad (42)$$

Der Korrekturbeitrag wurde hierbei gemäß Gleichung (43) berechnet.

$$K_E(N_2O) = 1 + \frac{\sqrt{\frac{T}{T_S}} - 1}{\frac{0,0181}{Kn(N_2O)^2} + \frac{0,229}{Kn(N_2O)} + \frac{0,211}{\sqrt{Kn(N_2O)}} + 1} \quad (43)$$

Die Knudsen-Zahl von N_2O , $Kn(N_2O)$, wurde analog zu Gleichung (37) und die mittlere Temperatur der beiden Volumina $T_M = (T_S + T) / 2$ mithilfe der rückgeführten Proben temperatur T (s. Abschnitt 5.3.3) bestimmt. Als Molmasse wurde $M(N_2O) = 44,0131$ g/mol (Summe der Einzelmassen der Isotope) mit $u(M) = 5 \cdot 10^{-4}$ g/mol [275] verwendet. Für die Berechnung war auch die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von N_2O $\eta(N_2O)$ notwendig. Diese wurde mithilfe von Literaturdaten [277] im Temperaturbereich von 225,15 bis 375,15 K analog zu Gleichung (38) angenähert, wobei auch die Viskosität von Distickstoffmonoxid gemäß den Literaturdaten $\eta_L(N_2O)$ keine nennenswerte Druckabhängigkeit im relevanten Messbereich des Sensors zeigt. Eine Abbildung zur Polynomanpassung ist in Abbildung A - 2 im Anhang gezeigt. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst.

Tabelle 5-9. Polynomielle Modellierung der dynamischen Viskosität [277] von Distickstoffmonoxid in Abhängigkeit der Temperatur T_M .

$a_\eta(N_2O)$	$b_\eta(N_2O)$	$c_\eta(N_2O)$
$1 \cdot 10^{-12} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-2}$	$1 \cdot 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
-2,303	4,932	2,117

Der Standardunsicherheitsbeitrag des Korrekturbeitrags um die thermische Effusion wurde konservativ mit 5 % zu $u(K_E(N_2O)) = 0,05 \cdot |K_E(N_2O) - 1|$ abgeschätzt.

Standardmessunsicherheit des besten Schätzwertes des Drucks

Die zu einem einzelnen metrologisch rückgeführten Druckmesswert p_K dazugehörigen Standardmessunsicherheit $u(p_K)$ wurde gemäß den Richtlinien des GUM [155,156] bestimmt. Die in Abschnitt 5.1.1 bestimmten Polynomgleichungen für $u(p_A)$ dienten ihrer Abschätzung. Hierbei mussten außerdem auch weitere Einflussfaktoren auf die Messunsicherheit, welche in Gleichung (44) für die 1000-Torr-Messkette dargelegt sind, berücksichtigt werden.

$$u(p_K) = \left[u(p_A)^2 + u(\Delta p_K)^2 + u(p_{O,K})^2 + u(p_{O,M})^2 + u(p_{T,N})^2 + u(p_{T,V})^2 + u(\Delta p_G)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (44)$$

Die einzelnen Unsicherheitskomponenten darin sind:

1. Die mithilfe der Polynome modellierte Standardmessunsicherheit des Referenzwertes $u(p_A)$.

2. Die in Gleichung (26) bereits definierte Standardunsicherheit der modellierten Korrektur $u(\Delta p_K)$, welche aus der Abweichung der angepassten Kalibriergerade von der Kalibriermessung resultiert.
3. Die Standardmessunsicherheit des Offset-Wertes aus der Kalibrierung $u(p_{O,K})$, welche der jeweiligen Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes entspricht. Für die 1000-Torr-Messkette sind dieses die modellierten Werte $u(p_{A,1})$ in Zeile 1 der Tabelle 5-1, bei der 1-Torr-Messkette sind die Nullpunktwerte in Abschnitt 5.1.1 im Text angegeben.
4. Die Standardmessunsicherheit des Offset-Wertes während der FTIR-Messung $u(p_{O,M})$, welche aus der digitalen Auflösung der Messkette von $\Delta p_A = 0,1$ hPa (1000-Torr-Messkette) bzw. 0,0001 hPa (1-Torr-Messkette) resultiert. Unter der Annahme, dass diese die maximale Messabweichung aufspannt, also der Annahme einer Rechteckverteilung der Messwerte, ergibt sich die Unsicherheit zu [155,156]:

$$u(p_{O,M}) = \frac{\Delta p_A}{\sqrt{3}} \quad (45)$$

5. Die unterschiedliche Temperatur während der Offset-Messungen wurde im Unsicherheitsbudget als Standardunsicherheit $u(p_{T,N})$ mithilfe des vom Hersteller spezifizierten [247,248] Wertes von $\Delta p_{T,N} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot p_M$ (s. Tabelle 3-3) als Rechteckverteilung berücksichtigt. Mit der mittleren Raumtemperatur während der selektierten Dauer der FTIR-Messung $T_{R,M}$ aus Tabelle 5-10, welche mit dem Gerät Lufft OPUS 20 im Intervall von jeweils 10 min gemessen wurde, und der Raumtemperatur während der Offset-Bestimmung $T_{R,O}$ aus Tabelle 4-1 ergibt sich diese zu:

$$u(p_{T,N}) = \left| \frac{\Delta p_{T,N} \cdot (T_{R,M} - T_{R,O})}{\sqrt{3}} \right| \quad (46)$$

Tabelle 5-10. Raumtemperatur während der FTIR-Messungen aus Messreihe I bis III.

Messreihe I		Messreihe II		Messreihe III	
p_N	$T_{R,M}$	L_N	$T_{R,M}$	p_N	$T_{R,M}$
hPa	K	m	K	hPa	K
53	297,39	3	295,71	204	297,73
112	297,98	6	295,70	306	297,70
206	297,87	9	295,63	506	297,32
408	297,25	-	-	723	297,49
515	297,30	-	-	903	297,02
800	297,15	-	-	1105	297,07
1019	297,37	-	-	1296	297,35

6. Der Beitrag seitens der Temperaturempfindlichkeit der Verstärkung wurde als Standardunsicherheit $u(p_{T,V})$ mittels des vom Hersteller spezifizierten [247,248] Wertes von

$\Delta p_{T,V} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot p_A$ (s. Tabelle 3-3), ebenfalls als Rechteckverteilung, berücksichtigt. Mit der Raumtemperatur während der Kalibrierung $T_{R,K}$ aus Tabelle 3-3 ergibt sich diese zu:

$$u(p_{T,V}) = \left| \frac{\Delta p_{T,V} \cdot (T_{R,M} - T_{R,K})}{\sqrt{3}} \right| \quad (47)$$

7. Die Standardmessunsicherheit seitens der Langzeitpräzision der Messwerte, seitens der Hystereseeffekte wie auch seitens von anderen Einflussfaktoren, zusammengefasst als $u(\Delta p_G)$ bezeichnet, wurde auf zwei unterschiedliche Weisen berücksichtigt: Bei der Auswertung der Messreihe I (Eigenverbreiterungs- und Eigenverschiebungskoeffizienten), als nur die Kalibrierung der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 verfügbar war, wurde diese konservativ mithilfe der vom Hersteller spezifizierten [248] Messgenauigkeit des Sensor-Modells von $\Delta p_G = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot p_A$ (s. Tabelle 3-3) bestimmt. Hierbei wurde die Annahme getroffen, dass die spezifizierte Messgenauigkeit der maximalen Messabweichung (Rechteckverteilung der Messwerte) entspricht:

$$u(\Delta p_G) = \frac{\Delta p_G}{\sqrt{3}} \quad (48)$$

Bei allen weiteren Auswertungen wurde $u(\Delta p_G)$ aus dem Absolutwert der Differenz zwischen den modellierten Korrekturen der beiden Kalibrierungen vor und nach der FTIR-Messreihe berechnet. Zuvor wurden die dazugehörigen Korrekturen $\Delta p_K(\text{nach})$ bzw. $\Delta p_K(\text{vor})$ um den jeweiligen Offset-Wert $p_O(\text{nach})$ bzw. $p_O(\text{vor})$ gemäß Gleichung (49) korrigiert:

$$u(\Delta p_G) = \left| \frac{(\Delta p_K(\text{nach}) - p_O(\text{nach})) - (\Delta p_K(\text{vor}) - p_O(\text{vor}))}{\sqrt{3}} \right| \quad (49)$$

Für die Auswertung der Linienstärken wurden folglich die Kalibrierungen der 1-Torr-Messkette vom Juli 2013 und September 2014, für die Auswertung der Luftverbreiterungs- bzw. Luftverschiebungskoeffizienten die Kalibrierungen der 1000-Torr-Messkette vom Februar 2014 und Januar 2015 verwendet.

Bei der 1-Torr-Messkette wurde die Abschätzung der Standardmessunsicherheit der rückgeführten Druckwerte $u(p_K)$, wie Gleichung (50) zeigt, entsprechend der dazugehörigen Berechnung von p_K um zusätzliche Beiträge erweitert:

$$u(p_K) = \left[\left(u(p_A)^2 + u(\Delta p_K)^2 + u(p_{O,K})^2 + u(p_{O,M})^2 + u(p_{T,N})^2 + u(p_{T,V})^2 + u(\Delta p_G)^2 \right)^2 \cdot (K_E(N_2O))^2 + \left(u(K_E(N_2O)) \right)^2 \cdot p_K^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

Die resultierende erweiterte Messunsicherheit eines rückgeführten besten Schätzwertes des Drucks lag bei der 1-Torr-Messkette bei 0,31 % (Druckwerte um 1 hPa), während sie bei der 1000-Torr-Messkette den Bereich von 0,08 % (1296 hPa, Messreihe III) bis 0,71 % (53 hPa, Messreihe I) umspannte.

5.1.3. Berechnung des Probendrucks

Da die Rahmenbedingungen während der verschiedenen FTIR-Messreihen eine etwas unterschiedliche Herangehensweise bei der Analyse der Druckverläufe erforderten, werden die Messreihen in diesem Abschnitt nacheinander behandelt.

Messreihe I

Alle während der FTIR-Messungen aus Messreihe I aufgezeichneten Druckverläufe zeigen zu Beginn eine exponentielle Abnahme des Drucks, welche nach etwa 1 bis 2 h Messdauer in eine annähernd lineare Druckabnahme übergeht. Beispielhaft hierfür ist in Abbildung 5-13 der Druckverlauf während der Messung bei 1019 hPa dargestellt – die restlichen Verläufe sind im Anhang in Abbildung B - 1 bis Abbildung B - 6 aufgeführt. Das Ausmaß der exponentiellen Druckabnahme zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Absolutdruck selbst. So fällt der Druck bei 1019 hPa um 4,1 hPa (0,40 %) innerhalb der ersten beiden Stunden, während er bei 53 hPa um 0,3 hPa (0,56 %) fällt. Der exponentielle Verlauf und die recht lange Dauer dieser Abnahme deuten im Allgemeinen auf eine Sorption [159,273] des eingefüllten Gases im Probenvolumen hin, d.h. es kommt nicht nur eine Adsorption der Moleküle an der Oberfläche des Probenvolumens in Frage, sondern auch eine Diffusion der Teilchen in die Zellmaterialien. Letzteres ist besonders bei der Fensterdichtung aufgrund der porösen Struktur von Elastomeren durchaus vorstellbar. Im Gegensatz hierzu ist eine Abkühlung des Gases aufgrund des Joule-Thomson-Effektes und der dadurch bedingten Druckabnahme an dieser Stelle auszuschließen, da zwischen dem Befüllen und dem Starten der Messung mindestens 10 min vergangen waren, während dessen ein Ausgleich der Temperatur in der temperierten Messzelle größtenteils hätte erfolgen müssen. Außerdem wurde das Gas nicht direkt aus dem Druckbehälter in das evakuierte Probenvolumen expandiert, sondern aus einer Gasleitung des Gashandling-Systems von mehreren Metern Länge und dieses bei langsamen Gasfluss während einer Dauer von einigen Minuten. Bereits während des Durchlaufens der Leitung hätte sich die Temperatur des Gases allmählich in Richtung der Raumtemperatur, welche ihrerseits nahe an der Messtemperatur lag, ändern müssen

– zumal sich das Gas, bereits bevor die Zelle damit befüllt wurde, seit einigen Minuten in einem Teilvolumen dieser Gasleitung befand (s. Abschnitt 4.2.2). Die Temperaturmessung am Gassensor bestätigt die getroffene Annahme, da die Temperaturänderung während der ersten 2 Stunden deutlich unter 0,1 % (s. Abbildung 5-28) liegt.

Die beobachtete lineare Druckabnahme hängt ebenfalls vom Absolutdruck ab. Diese beläuft sich zu 0,3 hPa/h bei 1019 hPa (0,03 %/h) und 0,007 hPa/h (0,01 %/h) bei 53 hPa und wurde einer kleinen Leckage vom Probenvolumen in das Vakuum des FTIR-Spektrometers zugeschrieben. Testmessungen mit der gleichen Konfiguration des Messsystems hatten nämlich bereits gezeigt, dass dieses der dominierende Leckage-Beitrag in dem untersuchten Druckbereich ist.

Um die nichtlineare Druckänderung während der analysierten Messdauer zu minimieren, wurde in gegenseitiger Abstimmung zwischen der Druck- und der Temperaturaufzeichnung sowie den jeweiligen Probenspektren a 30 min Messdauer (s. Abschnitt 5.4) ein diesbezüglich optimaler Datenbereich ausgewählt. In der Folge wurden die ersten 2 h der Druckaufzeichnung verworfen, während der restliche Verlauf von $t_{M,S} \approx 6$ h weiter analysiert wurde. Dies trifft für alle FTIR-Messungen der Messreihe I gleichermaßen zu.

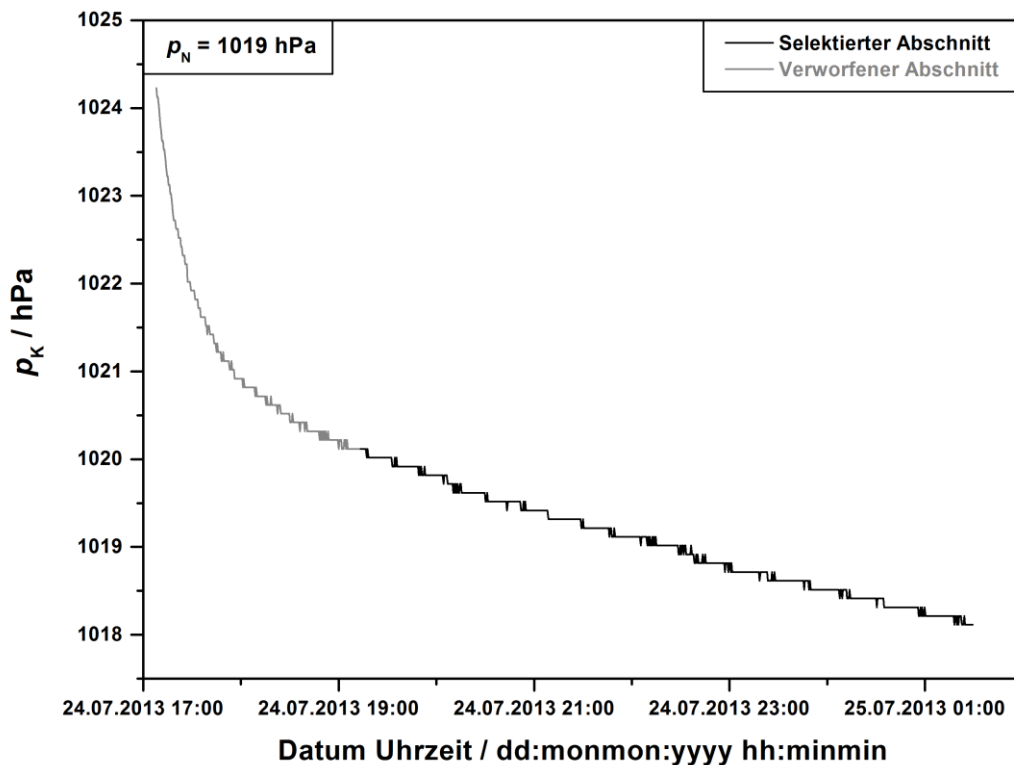


Abbildung 5-13. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1019 hPa. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

Der Probendruck p wurde anschließend durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes $\mu(p_K)$ über den selektierten Datenbereich der besten Schätzwerte p_K , wie in Gleichung (51) definiert, bestimmt.

$$p = \frac{\sum p_K(t)}{\frac{t_{M,S}}{t_{I,p}}} = \mu(p_K) \quad (51)$$

Um die zeitliche Druckänderung während der Dauer des selektierten Messabschnitts im Rahmen des Unsicherheitsbudgets zu berücksichtigen, wurde die dazugehörige Standardabweichung der aufgezeichneten Druckwerte $\sigma(p_K)$ mit ihrer Definition in Gleichung (52) herangezogen.

$$\sigma(p_K) = \frac{1}{\frac{t_{M,S}}{t_{I,p}} - 1} \cdot \sum (p_K(t) - \mu(p_K))^2 \quad (52)$$

Letztere wurde bei der Berechnung der Standardunsicherheit des Probendrucks $u(p)$ mit der Standardmessunsicherheit eines einzelnen aufgezeichneten Druckwertes $u(p_K)$ gemäß Gleichung (53) quadratisch kombiniert.

$$u(p) = [u(p_K)^2 + \sigma(p_K)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (53)$$

Die auf diese Weise berechneten Probendrücke und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten, einschließlich der Einzelbeiträge, sind in Tabelle 5-11 zusammengefasst. Für den Zweck eines Literaturvergleichs wurden die Probendrücke und ihre Unsicherheiten zusätzlich in Einheiten der physikalischen Atmosphäre (atm) konvertiert. Letzteres war für die Bestimmung der Eigenverbreiterungs- und Eigenverschiebungskoeffizienten notwendig. Die Einzelbeiträge zeigen, dass $u(p)$ hauptsächlich durch die Unsicherheit in der Messung eines rückgeführten Einzelwertes $u(p_K)$ und weniger durch die Druckvariation während der FTIR-Messung $\sigma(p_K)$ bestimmt wird. Und dies umso mehr, je geringer der Probendruck ist. Letzteres ist der relativen Empfindlichkeit des Sensors, welche mit sinkendem Gasdruck abnimmt (s. Abschnitt 3.5), geschuldet.

Tabelle 5-11. Probendrücke und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe I. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.

p_N	p	$U(p)$		$U(p_K)$		$2\sigma(p_K)$		p	$U(p)$
hPa	hPa	hPa	%	hPa	%	hPa	%	atm	atm
53	53,39	0,39	0,72	0,38	0,71	0,07	0,12	0,05270	0,00038
112	111,60	0,48	0,43	0,48	0,43	0,06	0,05	0,11014	0,00048
206	205,97	0,77	0,37	0,70	0,34	0,28	0,13	0,20328	0,00076
408	408,05	1,36	0,33	1,26	0,31	0,51	0,12	0,40271	0,00134
515	514,91	1,64	0,32	1,56	0,30	0,45	0,09	0,50818	0,00162
800	799,84	2,67	0,33	2,38	0,30	1,17	0,15	0,78938	0,00264
1019	1019,03	3,24	0,32	3,02	0,30	1,13	0,11	1,00570	0,00320

Messreihe II

Die Druckverläufe aus Messreihe II zeigen zunächst eine leichte exponentielle und schließlich eine annähernd lineare Zunahme. Beispielhaft hierfür ist der Druckverlauf während der Messung mit der

nominellen Zelllänge von 3 m und dem nominellen Druck von 1 hPa in Abbildung 5-14 graphisch dargestellt. Die beiden übrigen Druckverläufe werden im Anhang in Abbildung B - 7 und Abbildung B - 8 gezeigt. Die lineare Zunahme beläuft sich in dem gezeigten Beispiel auf $1,05 \cdot 10^{-3}$ hPa/h (0,09 %/h). Letztere wurde als kleine Leckage seitens der Raumluft in die Messzelle interpretiert, während der exponentielle Anteil der Sorption von N_2O im Probenvolumen zugeschrieben wurde. Die Kombination beider Prozesse bewirkt somit, dass die Druckzunahme zu Beginn der Messung geringer ausfällt als seitens der reinen Leckage zu erwarten wäre. Wie oben bei Messreihe I bereits erläutert, wurden Temperaturänderungen durch den Joule-Thomson-Effekt und dadurch bedingte Änderungen des Drucks auf Grund der angewandten Zellbefüllungsprozedur auch hier als insignifikant eingeschätzt.

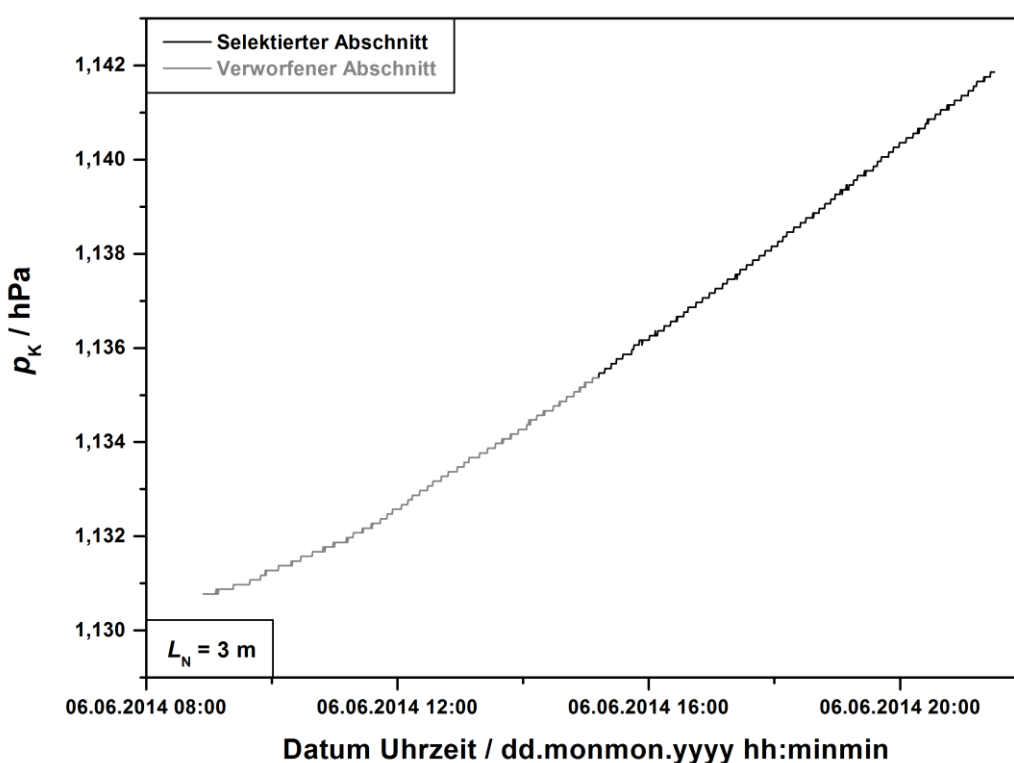


Abbildung 5-14. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit der nominellen Zelllänge von 3 m. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

Zwecks einer möglichst linearen Druckänderung während der analysierten FTIR-Messungen wurden die ersten ca. 6 h von insgesamt jeweils ca. 12 h Messdauer bei allen Messungen dieser Messreihe verworfen. Aus dem Verlauf des selektierten Messabschnitts von ca. 6 h ($t_{M,S}$) Dauer wurden dann der Probendruck und dessen Standardunsicherheit gemäß Gleichung (51) bzw. Gleichung (53) bestimmt. Diese sind in Tabelle 5-12 aufgeführt. Anders als bei Messreihe I setzt sich $u(p)$ hier zu etwa gleichen Anteilen aus $u(p_K)$ und $\sigma(p_K)$ zusammen.

Tabelle 5-12. Probendrücke und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe II. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.

L_N	p	$U(p)$		$U(p_K)$		$2\sigma(p_K)$		p	$U(p)$
m	hPa	hPa	%	hPa	%	hPa	%	10^{-3} atm	10^{-3} atm
3	1,1386	0,0052	0,45	0,0035	0,31	0,0038	0,33	1,1237	0,0051
6	1,1267	0,0055	0,49	0,0035	0,31	0,0043	0,38	1,1119	0,0055
9	1,1202	0,0053	0,47	0,0035	0,31	0,0039	0,35	1,1056	0,0052

Messreihe III

Die Analyse der beiden barometrisch angesetzten N_2O -Luft-Gemische aus Messreihe III zeigt, dass diese eine kompliziertere Form annehmen als beim Reingas. In Abbildung 5-15 wird der Verlauf bei 1296 hPa beispielhaft hierfür gezeigt (Verlauf bei 723 hPa ist im Anhang in Abbildung B - 9 gezeigt). Auch hier ist erwartungsgemäß zunächst ein exponentieller Abfall (Sorption) zu beobachten, welcher anschließend in einen linearen Abfall (Leckage ins FTIR-Spektrometer) von 0,08 hPa/h ($6 \cdot 10^{-3} \%$ /h) übergeht. Im Übergangsbereich zwischen den beiden tritt allerdings ein schwaches lokales Druckminimum auf. Dieses Verhalten konnte nicht durch Schwankungen der Proben temperatur erklärt werden (s. Abbildung 5-30), zumal es bei beiden angesetzten Gemischen auftrat, und wurde deshalb auf Mischungseffekte der Probe zurückgeführt. Zur Bestimmung des Probendrucks wurden in beiden Fällen Messabschnitte mit linearem Abnahme-Regime herangezogen und die restlichen Daten verworfen.

Bei den jeweiligen Folgemessungen erweist sich der Verlauf ebenfalls als komplizierter als beim Reingas, wobei dies der Tatsache geschuldet ist, dass die Zelle nicht für jede FTIR-Messung neu befüllt wurde. Abbildung 5-16 zeigt ein Beispiel bei 506 hPa – die übrigen Druckverläufe befinden sich in Abbildung B - 10 bis Abbildung B - 13 im Anhang. Hier ist zunächst eine Zunahme des Drucks zu beobachten, welche nach Durchlaufen eines Maximums in eine Abnahme übergeht. Letzteres ist der Leckage ins Vakuum des Spektrometers zuzuschreiben. Ersteres sollte hingegen durch Desorption der Gasteilchen herrühren, da das Sorptions-Desorptions-Gleichgewicht nach Abnahme des Drucks in der Zelle in Richtung einer geringeren Anzahl sorbierter Teilchen verschoben wird. Bei diesen Folgemessungen wurde der Probendruck aus den Messabschnitten mit entweder linearer Abnahme oder sehr geringer Druckänderung am Maximum bestimmt, während die restlichen Daten verworfen wurden. Tabelle 5-13 fasst die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammen, wobei auch hier zwecks des Literaturvergleichs von nachfolgend bestimmten Luftverbreiterungs- und Luftverschiebungskoeffizienten eine Konvertierung in Einheiten physikalischer Atmosphäre notwendig war.

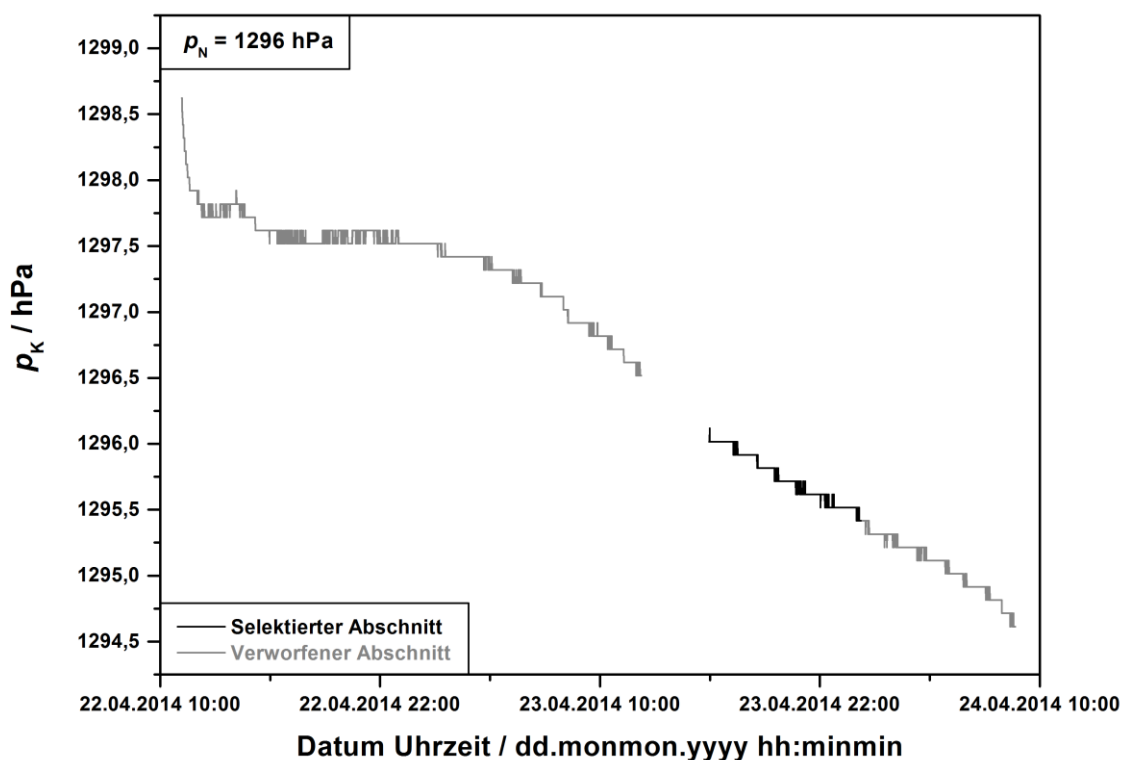


Abbildung 5-15. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1296 hPa. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

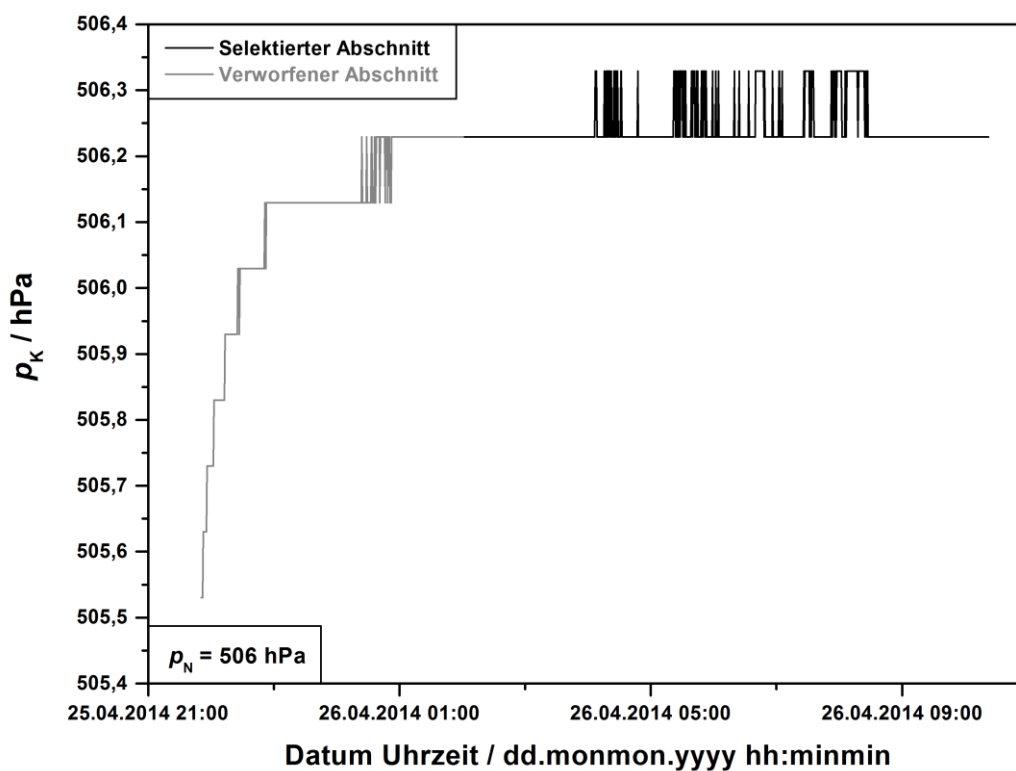


Abbildung 5-16. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 506 hPa. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

Wie bereits schon bei Messreihe I mit dem gleichen Messaufbau beobachtet, wird an den einzelnen Unsicherheitsbeiträgen deutlich, dass $u(p_K)$, vor allem bei den kleineren Probendrücken, den dominanten Beitrag zu $u(p)$ beisteuert.

Tabelle 5-13. Probendrücke und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe III. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.

p_N	p	$U(p)$		$U(p_K)$		$2\sigma(p_K)$		p	$U(p)$
hPa	hPa	hPa	%	hPa	%	hPa	%	atm	atm
204	204,03	0,34	0,17	0,34	0,17	0,05	0,03	0,20136	0,00034
306	305,62	0,44	0,14	0,42	0,14	0,09	0,03	0,30162	0,00043
506	506,24	0,52	0,10	0,52	0,10	0,07	0,01	0,49962	0,00051
723	722,81	0,72	0,10	0,70	0,10	0,17	0,02	0,71336	0,00071
903	902,98	0,90	0,10	0,80	0,09	0,41	0,05	0,89117	0,00089
1105	1105,27	1,00	0,09	0,86	0,08	0,53	0,05	1,09082	0,00099
1296	1295,74	1,10	0,08	1,04	0,08	0,37	0,03	1,27880	0,00109

Zusammengefasst liegen die erweiterten Unsicherheiten aller in dieser Arbeit bestimmten Probendrücke im Bereich von 0,08 bis 0,72 %. Die Anforderungen, welche zu Beginn der Arbeit an die Druckmessung gestellt worden waren (s. Abschnitt 3.1), konnten damit vollständig erfüllt werden, und zwar nicht nur bei der Messung von einzelnen metrologisch rückgeführten Druckwerten, sondern auch bei der Bestimmung von für die FTIR-Messungen charakteristischen Probendrücken. Letzteres liegt vornehmlich an der Druckstabilität der beiden verwendeten Messzellen.

5.2. Bestimmung des Stoffmengenanteils von N_2O

Wie die Druckverläufe und ihre Analyse in Abschnitt 5.1.3 zeigen, beeinflussten gleich mehrere Prozesse die Gesamtzahl der Teilchen in der Gasphase und deren Zusammensetzung. Hierzu gehört zum einen die Sorption bzw. Desorption der Teilchen im Probenvolumen. Bei reinem N_2O bringt diese allerdings keine Änderung der Zusammensetzung des Gases mit sich. Die Zusammensetzung ändert sich auch beim N_2O -Luft-Gemisch nicht, wenn die unterschiedlichen Moleküle gleichstark an der Oberfläche und in den Hohlräumen der Wände sorbieren bzw. desorbieren.

Ein weiterer Prozess, der die Teilchenzahl und Zusammensetzung der Gasphase verändern kann, ist die Leckage des Probenvolumens. Bei der Kupferzelle kann die Leckage aufgrund deren Positionierung in der Probenkammer in zwei unterschiedliche signifikante Beiträge untergliedert werden. Demnach ist es einerseits die Leckage der Gasprobe in den Vakuumtank des Spektrometers, welche bei reinem N_2O zu keiner Änderung der Zusammensetzung führt und beim N_2O -Luft-Gemisch ebenso, wenn gleiches Leckageverhalten für die unterschiedlichen Moleküle angenommen wird. Andererseits ist es auch der Teilchenfluss zwischen Probenvolumen und der Raumluft, welcher im restlichen Messaufbau, d.h. im Bereich des Drucksensoren-Segments und in den Gasleitungen, auftritt. Ist der Druck in der Zelle größer als der Raumdruck, so gelten hierfür analoge Überlegungen wie für die Leckage in das Spektrometer. Ist dieser jedoch geringer, so verändert die einströmende Raumluft

immer die Zusammensetzung der Probe. Bei der White-Zelle kann die Leckage der Gasprobe in die Vakuumkammer vernachlässigt werden, weil sie außerhalb des Spektrometers platziert war und diese anhand der Druckaufzeichnungen ausgeschlossen werden konnte.

Um den N_2O Stoffmengenanteil $x_{\text{N}_2\text{O}}$ anhand des Partialdrucks von N_2O $p_{\text{N}_2\text{O}}$ und des Partialdrucks der eingeströmten Raumluft $p_{\text{Luft,R}}$ in der Gasprobe zu quantifizieren, war es notwendig die einzelnen Leckage-Beiträge möglichst gut quantitativ zu erfassen. Erschwerend hierbei war, dass beide Beiträge stets gleichzeitig auftraten. Deshalb wurden die in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen, annähernd linearen Änderungen des Druckverlaufs $\Delta p/t$ in Abhängigkeit vom Probendruck p selbst untersucht. Der N_2O -Stoffmengenanteil wurde folglich auf Basis der aufgezeichneten Druckverläufe bestimmt.

Aufgrund des unterschiedlichen Leckage-Verhaltens der Messzellen bzw. des Aufschraubens von Verbindungen an der Kupferzelle zwischen Messreihe I und Messreihe III erforderte jede der durchgeführten Messreihen eine separate Bestimmung der Leckage-Beiträge. Deshalb werden die dazugehörigen Auswertungen im Folgenden nacheinander behandelt.

Messreihe I

Bei der Analyse zu Messreihe I wurde als erstes eine Geradenanpassung an den jeweils selektierten Druckbereich (s. Abschnitt 5.1.3) der rückgeführten Aufzeichnungen durchgeführt. Hieraus wurden dann die Geradensteigungen als Maß für die lineare zeitliche Druckänderung $\Delta p/t$ in der Kupferzelle extrahiert. Ihre Werte sind in Tabelle 5-14 aufgelistet.

Tabelle 5-14. Zeiliche Druckänderungen während der FTIR-Messungen aus Messreihe I.

p_{N}	p	$\Delta p/t$	$u(\Delta p/t)$	$p_{\text{R,M}}$	$u(p_{\text{R,M}})$
hPa	hPa	hPa/d	hPa/d	hPa	hPa
10	10,1141	-0,0269	0,0004	1004,80	0,61
53	53,39	-0,18	0,01	1006,75	0,23
112	111,60	-0,08	0,01	1005,03	0,41
206	205,97	-1,75	0,02	1004,40	0,86
408	408,05	-3,29	0,02	1009,02	0,59
515	514,91	-2,95	0,02	1006,02	0,32
800	799,84	-7,72	0,03	1005,56	0,21
1019	1019,03	-7,46	0,03	1006,48	0,48

Die Genauigkeit der ermittelten Steigung ist hauptsächlich durch die begrenzte digitale Auflösung des Drucksensors zum einen und die subjektive Auswahl des linearen Regimes zum anderen gegeben. Außerdem spielt hierbei auch die Tatsache, dass die Druckänderung nur näherungsweise linear ist, eine Rolle. Die anschließende Modellierung von $\Delta p/t$ brachte in diesem Zusammenhang den Vorteil der Mittelung über mehrere Werte mit sich. Zur Modellierung wurde ein zusätzlicher Wert aus der Druckverlaufsanalyse einer der Messreihe direkt vorausgegangenen Testmessung bei ca.

10 hPa herangezogen, um hierdurch mehr Datenpunkte über einen größeren Druckbereich zu erhalten. Bei der Letzteren wurden die rückgeführten Druckwerte mithilfe der in Abschnitt 3.5 beschriebenen 10-Torr-Messkette bestimmt.

Im Rahmen der angesprochenen Modellierung sollten die beiden Leckage-Konstanten für das System Kupferzelle-Laborraum $k_{L,R}$ und Kupferzelle-FTIR-Spektrometer $k_{L,S}$ bestimmt werden. Hierzu wurde eine Modellgleichung zur Beschreibung der zeitlichen Druckänderung $\Delta p/t$ in der Kupferzelle in Abhängigkeit vom Probendruck p aufgestellt. Als Grundlage für beide betrachteten Systeme diente die Annahme von jeweils vielen, sehr kleinen Leckstellen. Dies ist insofern durchaus gerechtfertigt, als dass die im Probenvolumen verbauten Dichtungssysteme für die Anwendung im Hochvakuum spezifiziert sind. In solchen Fällen liegt überwiegend eine molekulare Strömung der Gasteilchen innerhalb der Leckkanäle vor und der Betrag der Druckänderung seitens der Leckage ist proportional zur Druckdifferenz, die an der Leckstelle anliegt [273]. Folglich ergibt sich die Gesamtdruckänderung seitens der Leckage aus Gleichung (54). Da das Vakuum im Spektrometer durchgängig besser als $1 \cdot 10^{-4}$ hPa (s. Abschnitt 3.2) war, kann der dazugehörige Druck gleich null gesetzt und somit in guter Näherung vernachlässigt werden. Damit gestaltet sich der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (54) insgesamt einfacher.

$$\Delta p/t = -k_{L,R} \cdot (p - \mu(p_{R,M})) - k_{L,S} \cdot p \quad (54)$$

Darin ist $\mu(p_{R,M})$ der Mittelwert über die für die einzelnen FTIR-Messungen charakteristischen Raumdrücke $p_{R,M}$. Dessen Wert liegt bei $\mu(p_{R,M}) = 1005,94$ hPa. Jeder einzelne Raumdruck $p_{R,M}$ ist seinerseits der Mittelwert der Raumdruckaufzeichnung über den selektierten Messabschnitt (s. Abschnitt 5.1.3) hinweg, wobei dessen Aufzeichnung, wie auch die der Raumtemperatur, mit dem Gerät Lufft OPUS 20 im Intervall von jeweils 10 min erfolgte. Die Werte für $p_{R,M}$ sind ebenfalls in Tabelle 5-14 aufgelistet. Ihre Standardunsicherheit $u(p_{R,M})$ wurde der Standardabweichung der einzelnen Messwerte des Raumdrucks während der analysierten Messdauer gleichgesetzt. Die durchgeführte Modellierung der zeitlichen Druckänderung ist in Abbildung 5-17 gezeigt. Die damit erhaltenen Parameter betragen:

$$k_{L,S} = 7,45 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1} \text{ mit der Standardunsicherheit } u(k_{L,S}) = 0,65 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$$

$$k_{L,R} = 4,95 \cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1} \text{ mit der Standardunsicherheit } u(k_{L,R}) = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1}.$$

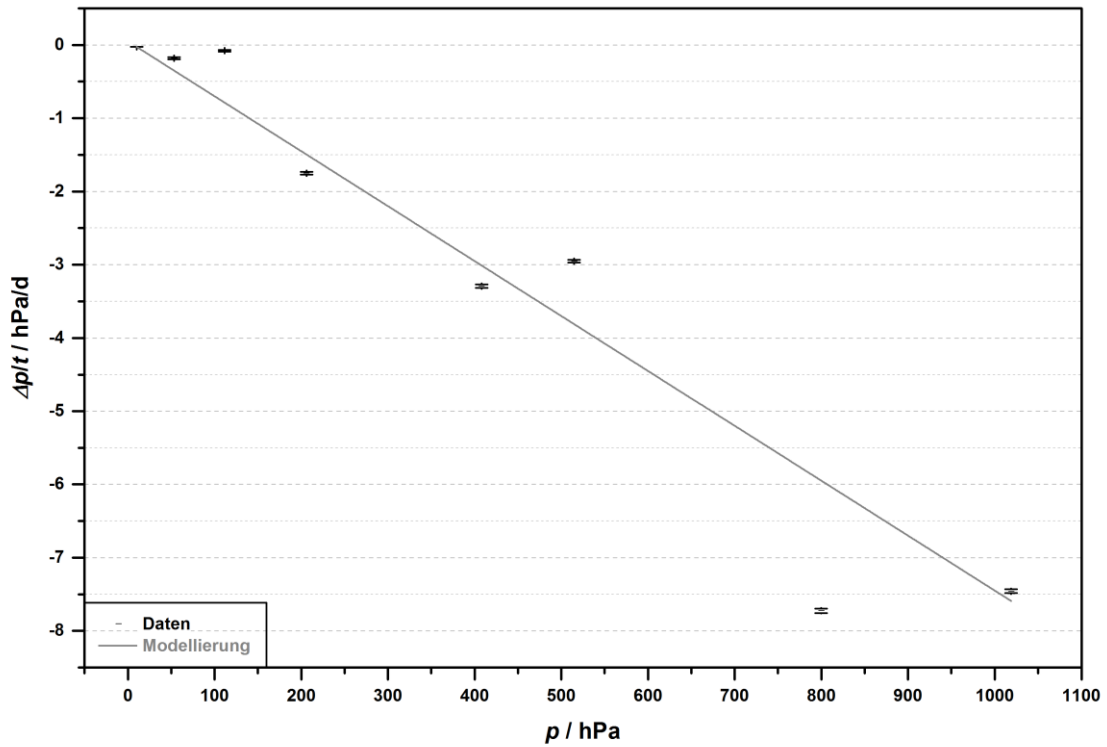


Abbildung 5-17. Lineare Modellierung der zeitlichen Druckänderung während des selektierten Messabschnitts der jeweiligen FTIR-Messungen aus Messreihe I.

Mithilfe des Wertes für $k_{L,R}$ und des jeweiligen Raumdrucks $p_{R,M}$ wurde nun die zeitliche Druckänderung seitens der einströmenden Raumluft $\Delta p_{Luft,R}/t$ für jede FTIR-Messung mithilfe von Gleichung (55) ermittelt.

$$\Delta p_{Luft,R}/t = -k_{L,R} \cdot (p - p_{R,M}) \quad (55)$$

Der für den selektierten Messabschnitt der FTIR-Messung jeweils charakteristische Partialdruck der eingeströmten Raumluft $p_{Luft,R}$ wurde hiernach durch Multiplikation mit der mittleren Leckagedauer t_L (Zeitdifferenz zwischen dem Beenden der Zellbefüllung mit der Probe und der Mitte des selektierten Datenbereichs) entsprechend Gleichung (56) ausgerechnet.

$$p_{Luft,R} = \Delta p_{Luft,R}/t \cdot t_L \quad (56)$$

Auf Basis des Partialdrucks der Raumluft $p_{Luft,R}$ wurde schließlich der Stoffmengenanteil von N_2O in der Gasprobe x_{N_2O} gemäß der Beziehung in Gleichung (57) berechnet.

$$x_{N_2O} = 1 - \left(\frac{p_{Luft,R}}{p} \right) \quad (57)$$

Die Standardunsicherheiten $u(\Delta p_{\text{Luft,R}}/t)$, $u(p_{\text{Luft,R}})$ sowie $u(x_{\text{N}_2\text{O}})$ wurden jeweils gemäß Gaußscher Unsicherheitsfortpflanzung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-15 zusammengefasst. Die darin enthaltenen Werte für $x_{\text{N}_2\text{O}}$ zeigen, dass die Probenverunreinigung durch die eingeströmte Atmosphärenluft unter den gegebenen Umständen vernachlässigt – ihr Stoffmengenanteil liegt nämlich durchweg unter 0,02 % – und die Gasprobe in guter Näherung als reines N_2O behandelt werden kann. Demzufolge konnte $p_{\text{N}_2\text{O}}$ bei der weiteren Analyse in Kapitel 6 in sehr guter Näherung mit p gleichgesetzt werden.

Tabelle 5-15. Bestimmung des Stoffmengenanteils von N_2O für die FTIR-Messungen aus Messreihe I.

p	t_L	$\Delta p_{\text{Luft,R}}/t$	$u(\Delta p_{\text{Luft,R}}/t)$	$p_{\text{Luft,R}}$	$u(p_{\text{Luft,R}})$	$x_{\text{N}_2\text{O}}$	$u(x_{\text{N}_2\text{O}})$
hPa	10^{-1} d	10^{-2} hPa/d	10^{-2} hPa/d	10^{-3} hPa	10^{-3} hPa	mol/mol	mol/mol
53,39	2,24	4,72	1,75	10,55	3,92	0,999802	0,000073
111,60	2,24	4,42	1,64	9,91	3,68	0,999911	0,000033
205,97	2,24	3,95	1,47	8,86	3,29	0,999957	0,000016
408,05	2,26	2,97	1,10	6,73	2,50	0,999984	0,000006
514,91	2,25	2,43	0,90	5,47	2,03	0,999989	0,000004
799,84	2,27	1,02	0,38	2,31	0,86	0,999997	0,000001
1019,03	2,24	0	0	0	0	1	0

Während der Messung bei 1019 hPa war der Atmosphärendruck geringer als der Druck in der Zelle. Aufgrund des beidseitig hohen Drucks ist davon auszugehen, dass an dem jeweiligen Rand der kleinen Leckkanäle eine laminare Strömung der Gasteilchen vorliegt. Im Gegensatz zur überwiegend molekularen Strömung innerhalb der Kanäle, finden hier viel mehr Stöße der Gasteilchen untereinander als zwischen den Gasteilchen und den Wänden statt, d.h. die Flugbahn der Gasteilchen wird durch diese Stöße bestimmt [273]. Demzufolge ist eine Strömung vom niedrigeren zum höheren Druckbereich bei 1019 hPa eher auszuschließen, weswegen der dazugehörige Stoffmengenanteil von vornherein $x_{\text{N}_2\text{O}} = 1$ gesetzt wurde.

Messreihe II

Die Tatsache, dass die Leckage ins FTIR-Spektrometer bei Messreihe II insignifikant ist ($\Delta p/t = \Delta p_{\text{L,A}}/t$) und dass alle Spektren bei nahezu dem gleichen Probendruck gemessen wurden, erforderte hierbei eine etwas andere Herangehensweise als bei Messreihe I. Die Modellierung der zeitlichen Druckänderung $\Delta p/t$ in Abhängigkeit von p war deshalb nicht möglich. Stattdessen wurden Geraden an die letzten 2 h des selektierten Datenbereichs angepasst und die extrahierten Steigungen direkt zur Berechnung von $p_{\text{Luft,R}}$ gemäß Gleichung (56) benutzt. Der Datenbereich wurde im Vergleich zum selektierten Messabschnitt von 6 h deshalb noch weiter auf 2 h eingeschränkt, damit sich die Sorption der Probe noch weniger auf die Bestimmung von $\Delta p_{\text{Luft,R}}/t$ auswirkte. Die Standardunsicherheit $u(\Delta p_{\text{Luft,R}}/t)$ setzt sich hier zum einen aus der Geradenanpassung und zum anderen aus der Bestimmung eines zweiten Wertes für $\Delta p_{\text{Luft,R}}/t$ zusammen. Letzterer wurde an-

hand der rückgeführten Druckaufzeichnungen der ebenfalls verwendeten 10-Torr-Messkette (s. Abschnitt 3.5) bestimmt. Die zwischen den beiden jeweiligen Geradenanpassungen maximal beobachtete Differenz von $2,27 \cdot 10^{-3}$ hPa/d, welche bei der Messung mit der nominellen Zelllänge von 3 m auftrat und sich als der dominante unter den beiden genannten Beiträgen erwies, wurde mit dem Unsicherheitsbeitrag seitens der Geradenanpassung quadratisch addiert. Der N_2O -Stoffmengenanteil wurde schließlich mithilfe von Gleichung (57) berechnet. Die Standardunsicherheiten $u(p_{\text{Luft,R}})$ und $u(x_{\text{N}_2\text{O}})$ wurden mittels Gaußscher Unsicherheitsfortpflanzung ermittelt. Tabelle 5-16 fasst alle dazugehörigen Daten zusammen. Die Ergebnisse zeigen eine Verunreinigung der N_2O -Probe mit der Raumluft von ca. 1 %.

Tabelle 5-16. Bestimmung des Stoffmengenanteils von N_2O für die FTIR-Messungen aus Messreihe II.

L_N	t_L	$\Delta p_{\text{Luft,R}/t}$	$u(\Delta p_{\text{Luft,R}/t})$	$p_{\text{Luft,R}}$	$u(p_{\text{Luft,R}})$	$x_{\text{N}_2\text{O}}$	$u(x_{\text{N}_2\text{O}})$
m	10^{-1} d	10^{-2} hPa/d	10^{-2} hPa/d	10^{-2} hPa	10^{-2} hPa	mol/mol	mol/mol
3	4,02778	2,51806	0,22721	1,01422	0,09151	0,99109	0,00080
6	4,08333	2,95264	0,22723	1,20566	0,09279	0,98930	0,00082
9	4,07785	2,66322	0,22720	1,08602	0,09265	0,99031	0,00083

Messreihe III

Bei den beiden FTIR-Messungen mit, im Vergleich zum Raumdruck, höherem Druck in der Zelle (1296 und 1105 hPa) war aufgrund der gleichen Überlegungen wie bei Messreihe I davon auszugehen, dass während ihres Verlaufs keine Raumluft in die Zelle eindrang. Der einzige Beitrag ist daher in den beiden Fällen der Leakage während des Ansetzens des barometrischen Ausgangsgemisches zuzuschreiben.

Zwischen Messreihe I und III wurden Vakuumverbindungen an der Kupferzelle gelöst und wieder zusammengebaut. Das aus Messreihe I modellierte Leakage-Verhalten konnte deshalb nicht ohne weiteres auf Messreihe III übertragen werden. Die aufgezeichneten Druckverläufe der Mischungen selbst eigneten sich ebenso nicht zu dessen Bestimmung, da der Prozess der barometrischen Ansetzung und Mischungseffekte die Interpretation des zeitlichen Verlaufs (s. Abbildung 5-15) wesentlich komplizierter gestalteten.

Um die beiden Leakage-Konstanten für niedrigere Drücke als den Raumdruck zu bestimmen, war die Kupferzelle daher zeitnah zu Messreihe III mit reinem N_2O befüllt und der Druckverlauf bei insgesamt 6 Druckstufen mit jeweils neuer Probe im Bereich von ca. 1 bis 899 hPa kontinuierlich aufgezeichnet worden. Die Probendrücke wurden hierbei ähnlich wie diejenigen Probendrücke während der dazugehörigen Messreihe gewählt. Der Verlauf bei 1 hPa sollte den untersuchten Druckbereich zusätzlich erweitern, um auch eine Aufzeichnung mit ausgeprägter Leakage seitens der Raumluft in die Analyse miteinzubeziehen und die Modellanpassung hierdurch noch genauer zu gestalten. Die rückgeführte Druckmessung erfolgte bei dieser Druckstufe mit der 10-Torr-Messkette.

Analog zu Messreihe I wurde bei den aufgezeichneten Verläufen die zeitliche Druckänderung mittels einer Geradenanpassung bestimmt und anschließend das Modell aus Gleichung (54) an die erhaltenen Werte angepasst. Der Mittelwert der gemessenen Raumdrücke $\mu(p_{R,M})$ liegt hier bei $\mu(p_{R,M}) = 1007,66 \text{ hPa}$. Tabelle 5-17 und Abbildung 5-18 zeigen die extrahierten Daten einschließlich ihrer Modellierung. Die resultierenden Parameter sind demnach:

$$k_{L,S} = 6,42 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1} \text{ mit } u(k_{L,S}) = 0,18 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$$

$$k_{L,R} = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1} \text{ mit } u(k_{L,R}) = 0,07 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}.$$

Tabelle 5-17. Zeiliche Druckänderungen während der Zusatzmessungen zu Messreihe III.

p	$\Delta p/t$	$u(\Delta p/t)$	$p_{R,M}$	$u(p_{R,M})$
hPa	hPa/d	hPa/d	hPa	hPa
1,4973	0,2596	0,0009	1010,51	1,13
208,19	-1,11	0,03	1009,87	0,35
299,41	-2,11	0,03	1008,59	0,20
502,27	-2,91	0,03	1010,21	0,58
698,81	-4,56	0,03	1000,46	0,78
899,31	-5,63	0,03	1006,29	0,49

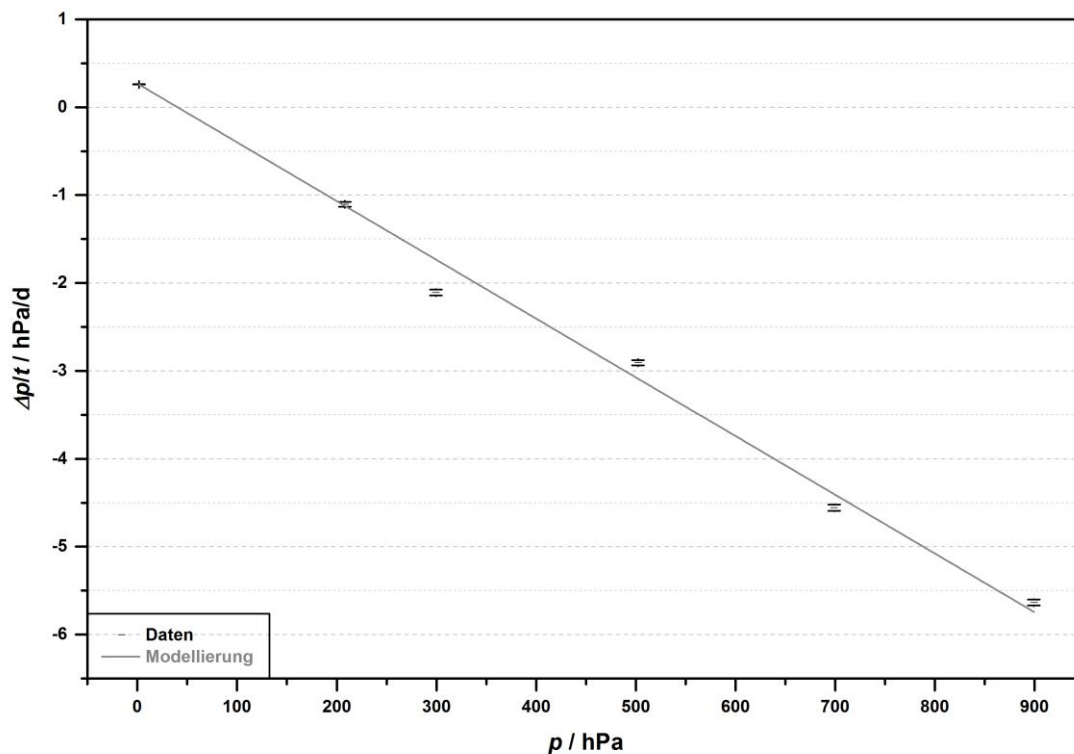


Abbildung 5-18. Lineare Modellierung der zeitlichen Druckänderung während des selektierten Messabschnitts der jeweiligen Zusatzmessungen zu Messreihe III.

Im Weiteren wurde $k_{L,R}$ zur Berechnung von $\Delta p_{\text{Luft,R}}/t$ und $p_{\text{Luft,R}}$ gemäß Gleichung (55) bis (56) benutzt. Die Standardunsicherheiten $u(\Delta p_{\text{Luft,R}}/t)$ und $u(p_{\text{Luft,R}})$ wurden wie bei Messreihe I

errechnet. Zuvor wurde die Standardunsicherheit $u(p_{R,M})$ durch quadratische Addition der Standardabweichung über die dazugehörigen aufgezeichneten Messwerte der Raumluft und einem pauschal für die Standardmessunsicherheit des Messgerätes (Lufft OPUS 20) angesetzten Wert von 1 hPa abgeschätzt. Sämtliche so berechneten Werte sind in Tabelle 5-18 zu sehen. Die Größen darin beziehen sich auf die Dauer der jeweiligen FTIR-Messung.

Tabelle 5-18. Bestimmung des Partialdrucks der eingeströmten Raumluft für die FTIR-Messungen aus Messreihe III.

p	t_L	$p_{R,M}$	$u(p_{R,M})$	$\Delta p_{\text{Luft},M}/t$	$u(\Delta p_{\text{Luft},M}/t)$	$p_{\text{Luft},M}$	$u(p_{\text{Luft},M})$
hPa	10^{-1} d	hPa	hPa	10^{-2} hPa/d	10^{-2} hPa/d	10^{-2} hPa	10^{-2} hPa
204,03	1,91	1000,77	1,07	21,31	0,54	4,08	0,10
305,62	2,91	1001,48	1,02	18,61	0,47	5,41	0,14
506,24	3,58	1003,85	1,02	13,31	0,34	4,76	0,12
722,81	10,63	1003,11	1,09	7,50	0,19	7,97	0,20
902,98	2,91	1004,90	1,47	2,73	0,08	0,79	0,02
1105,27	2,33	1011,22	1,49	0	0	0	0
1295,74	12,34	1010,88	1,25	0	0	0	0

Bei den Folgemessungen zu den Ausgangsmessungen mit dem barometrisch angesetzten Gasgemisch war weiterhin die Menge der eingeströmten Raumluft während der kompletten Dauer der vorausgehenden Messung(-en) zu berücksichtigen. Letztere musste mit dem Quotienten aus aktuellem und vorausgegangenem Probendruck gewichtet werden, weil eine neue Druckstufe durch Expansion und somit durch Entweichen eines Teils der Probe aus dem Probenvolumen (s. Abschnitt 4.2.2) generiert wurde. In dem Zusammenhang wurde die Annahme getroffen, dass die unterschiedlichen Moleküle während des Expansionsprozesses mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus dem Probenvolumen entweichen. Ferner ist bei allen Messungen dieser Messreihe noch die Leckage während des Ansetzens des jeweiligen barometrischen Ausgangsgemisches (1296 bzw. 723 hPa) und zwar während des Verweilens der N_2O -Probe in der Zelle bis zum Hinzugeben des Standard-Luft-Gemisches einzubeziehen. Aufgrund der durchgeführten Expansion muss bei den Folgemessungen auch diese Menge eingeströmter Luft mit dem Quotienten aus aktuellem Probendruck und dem Probendruck des jeweiligen Ausgangsgemisches gewichtet werden, wobei auch hier dieselbe Wahrscheinlichkeit für das Verlassen des Probenvolumens während der durchgeführten Expansion angenommen wurde. Die mit dem Modell berechneten Werte für $\Delta p_{\text{Luft},R}/t$ und t_L belaufen sich hierbei zu $(2,02 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$ hPa/d (1296 hPa) bzw. $(2,30 \pm 0,06) \cdot 10^{-1}$ hPa/d (723 hPa) und $5,11 \cdot 10^{-3}$ d⁻¹ (1296 hPa) bzw. $5,81 \cdot 10^{-3}$ d⁻¹ (723 hPa).

Der für die Folgemessungen charakteristische Partialdruck der eingeströmten Raumluft $p_{\text{Luft},F}$, sprich die Summe aus der Leckage während der betrachteten Messung, der Leckage während der/den vorausgehenden Messung(-en) und der Leckage während des Ansetzens der jeweiligen Ausgangsmischung, ist weiter unten in Tabelle 5-19 aufgelistet. Seine Standardunsicherheit $u(p_{\text{Luft},F})$ folgt

aus der Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzung. Mit dessen Hilfe wurden schließlich $p_{\text{N}_2\text{O}}$ und daraus dann $x_{\text{N}_2\text{O}}$ berechnet. Ersteres erfolgte bei den beiden Ausgangsgemischen durch Gewichtung des direkt nach dem Einfüllen der N_2O -Probe gemessenen Fülldrucks $p_{\text{N}_2\text{O},\text{F}}$ mit dem Quotienten aus dem Probedruck p und dem direkt nach dem Hinzugeben des Standard-Luft-Gemisches gemessenen Fülldruck der gesamten Probe p_{F} , um $p_{\text{N}_2\text{O},\text{F}}$ zu dem mittleren, während des selektierten Messabschnitts vorherrschenden, Partialdruck $p_{\text{N}_2\text{O}}$ zu korrigieren. Anschließend wurde $p_{\text{Luft},\text{F}}$, wie in Gleichung (58) wiedergegeben, davon subtrahiert. Der Fülldruck $p_{\text{N}_2\text{O},\text{F}}$ beträgt 257,63 hPa (1296 hPa) bzw. 145,22 hPa (723 hPa) mit $u(p_{\text{N}_2\text{O},\text{F}})$ von 0,18 hPa (1296 hPa) bzw. 0,16 hPa (723 hPa). Bei den Folgemessungen entspricht p_{F} dem direkt nach der Expansion gemessenen Druck. Der Stoffmengenanteil ergibt sich dann gemäß Gleichung (59) durch Bildung des Quotienten aus $p_{\text{N}_2\text{O}}$ und p . Den Gleichungen (58) und (59) liegt die Annahme zugrunde, dass das leckagebedingte Entweichen der unterschiedlichen Moleküle ins Vakuum des FTIR-Spektrometers mit gleicher Wahrscheinlichkeit ablief.

$$p_{\text{N}_2\text{O}} = \left(p_{\text{N}_2\text{O},\text{F}} \cdot \frac{p}{p_{\text{F}}} \right) - p_{\text{Luft},\text{F}} \quad (58)$$

$$x_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}}}{p} \quad (59)$$

Die Standardunsicherheiten $u(p_{\text{N}_2\text{O},\text{F}})$ und $u(p_{\text{F}})$ folgen aus der Messunsicherheit eines einzelnen rückgeführten Druckwertes. Die Standardunsicherheit $u(p_{\text{N}_2\text{O}})$ und $u(x_{\text{N}_2\text{O}})$ wurden mithilfe der Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzung bestimmt. Tabelle 5-19 fasst die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen zusammen. Aus den errechneten Werten für $p_{\text{Luft},\text{F}}$ geht eine geringfügige Verunreinigung der Probe durch die Raumluft hervor. Ihr Stoffmengenanteil beträgt stets weniger als 0,02 %.

Tabelle 5-19. Bestimmung des Stoffmengenanteils von N_2O für die FTIR-Messungen aus Messreihe III.

p	$p_{\text{Luft},\text{F}}$	$u(p_{\text{Luft},\text{F}})$	p_{F}	$u(p_{\text{F}})$	$x_{\text{N}_2\text{O}}$	$u(x_{\text{N}_2\text{O}})$
hPa	10^{-2} hPa	10^{-2} hPa	hPa	hPa	mol/mol	mol/mol
204,03	15,42	0,25	203,62	0,17	0,19972	0,00041
305,62	9,85	0,17	304,46	0,21	0,20015	0,00037
506,24	6,08	0,12	505,03	0,26	0,19810	0,00026
722,81	8,97	0,21	724,37	0,35	0,20035	0,00028
902,98	1,63	0,03	902,78	0,40	0,19820	0,00025
1105,27	1,03	0,03	1105,42	0,43	0,19821	0,00023
1295,74	1,20	0,03	1299,72	0,52	0,19821	0,00020

Schließlich bleibt noch anzumerken, dass die eingeströmte Raumluft bei der Bestimmung des Stoffmengenanteils als Mischung aus N_2 und O_2 mit vernachlässigbaren Anteilen weiterer Bestandteile behandelt wurde. In Anbetracht ihres sehr geringen Stoffmengenanteils in der Probe und des üblichen

Stoffmengenanteils von H_2O und Ar als nächsthäufigste Bestandteile der Raumluft von maximal einige Prozent bzw. etwa 1 %, ist dies eine gute Näherung. Im Hinblick auf die Auswertung in den Abschnitten 6.4 und 6.5 bedeutet es, dass diese geringe Menge Raumluft dem verwendeten Standard-Luft-Gemisch gleichgesetzt werden kann.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Probenverunreinigung durch die eingeströmte Raumluft bei den FTIR-Messungen mit der Kupferzelle insgesamt vernachlässigbar ist, weil ihr Stoffmengenanteil sowohl bei Messreihe I als auch bei Messreihe III stets unter 0,02 % liegt. Da beide Messreihen zur Bestimmung von Stoßparametern ausgelegt waren, mindert sich der Einfluss der Verunreinigung umso mehr, wie das in Abschnitt 6.1.2 noch näher erläutert wird. Der Gedanke trifft bei den durchgeführten FTIR-Messungen aus Messreihe II nicht mehr zu, weil sich der Stoffmengenanteil der Raumluft hier auf ca. 1 % beläuft. Dieser Umstand war im Rahmen der darauf basierenden Auswertung der Linienstärken in Abschnitt 6.3.2 zu berücksichtigen.

5.3. Bestimmung der Probentemperatur

Die auf die SI-Basiseinheiten [153,154] metrologisch rückgeführte bzw. korrigierte Temperatur der Gasprobe T und ihre Standardunsicherheit $u(T)$ wurden – analog zur Vorgehensweise beim Proben-
druck – in insgesamt drei Auswertungsschritten (s. Abbildung 5-19) ermittelt.

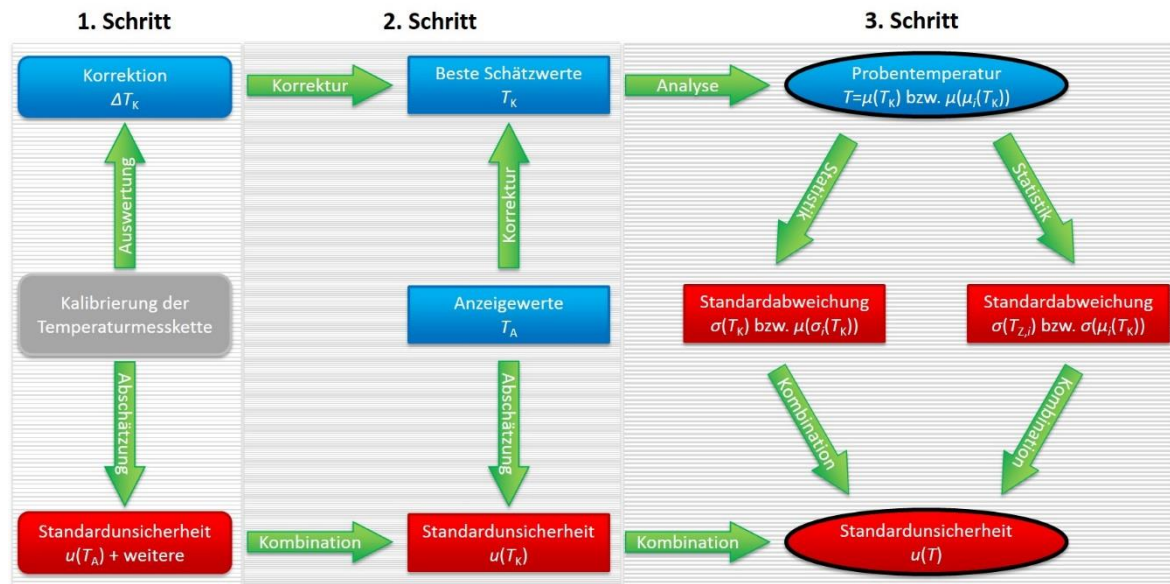


Abbildung 5-19. Ermittlung der rückgeführten bzw. korrigierten Probentemperatur und ihrer Messunsicherheit ausgehend von der Kalibrierung bzw. der Vergleichsmessung der Temperaturmesskette. Die einzelnen Schritte sind mit unterschiedlichen Linienmustern hinterlegt. Zur Definition der einzelnen Größen siehe Text.

1. Im ersten Schritt wurden die Kalibrierdaten der TTI-22-Messkette und die Vergleichsdaten der milliK-Messkette (s. Abschnitt 3.8) modelliert. Die Modellparameter dienten der Bestimmung der Korrektur ΔT_K , um mit ihrer Hilfe beliebige im Kalibrierbereich gemessene Anzeigewerte T_A zu rückgeführten bzw. korrigierten besten Schätzwerten T_K umrechnen zu

können. Außerdem wurden Modellparameter zur Abschätzung der Standardmessunsicherheit der Anzeigewerte $u(T_A)$ bestimmt.

2. Mithilfe der Korrektur ΔT_K erfolgte dann im zweiten Schritt die Umrechnung der einzelnen kontinuierlich aufgezeichneten Anzeigewerte T_A zu den jeweiligen rückgeführten bzw. korrigierten besten Schätzwerten der Temperatur T_K . Die dazugehörige Standardmessunsicherheit $u(T_K)$ wurde unter Berücksichtigung von $u(T_A)$ und von weiteren Unsicherheitsbeiträgen in Anlehnung an den GUM [155,156] ermittelt.
3. Im letzten Schritt wurde der jeweilige kontinuierlich aufgezeichnete Temperaturverlauf anhand der besten Schätzwerte T_K analysiert und unter Berücksichtigung der Aufzeichnungen von unterschiedlichen Sensoren ein für die FTIR-Messung charakteristischer Temperaturwert T , im Folgenden Proben temperatur genannt, einschließlich seiner Standardunsicherheit $u(T)$ bestimmt.

5.3.1. Modellierung von Kalibrierdaten der Temperaturmessketten

Es erfolgten eine Kalibrierung [262] und zwei Vergleichsmessungen (s. Tabelle 3-6), die nachfolgend behandelt werden. Hierbei wird mit der Vergleichsmessung des Gassensors (milliK-Messkette) begonnen. Daran schließen sich die Auswertung der Kalibrierung der White-Zellen-Sensoren 3 und 5 (TTI-22-Messkette) beim LNE sowie die Auswertung der internen Vergleichsmessung der Zellsensoren (milliK-Messkette) an.

Vergleich des Gassensors der milliK-Messkette

Tabelle 5-20 zeigt eine Zusammenfassung der Vergleichsdaten des Gassensors in Form des gemessenen Anzeigewertes der Messkette $T_{A,i}$, seiner Standardmessunsicherheit $u(T_{A,i})$ und der anzubringenden Korrektur $\Delta T_{K,i}$.

Tabelle 5-20. Vergleichsdaten des Gassensors (milliK-Messkette) vom August 2013.

$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$u(T_{R,i})$
K	K	K
278,156	0,091	0,050
288,059	0,174	0,050
295,927	0,011	0,050
303,271	-0,081	0,050
313,358	-0,162	0,050
323,433	-0,289	0,050

Die Korrektur $\Delta T_{K,i}$ entspricht hierbei der Differenz zwischen dem Referenzwert $T_{R,i}$ und dem gemessenen Anzeigewert $T_{A,i}$, wie es in Gleichung (60) definiert ist.

$$\Delta T_{K,i} = T_{R,i} - T_{A,i} \quad (60)$$

Die gemessene Korrektur $\Delta T_{K,i}$ ist weiter unten in Abbildung 5-20 in Abhängigkeit vom Anzeigewert $T_{A,i}$ dargestellt. Ihr graphischer Verlauf legt eine Modellierung mit einem linearen Modell nahe. Deshalb wurde die bereits in Abschnitt 5.1.1 erläuterte Standardprozedur des GUM [155,156] hierfür angewandt. Die dabei zugrunde liegende Beziehung zwischen der Korrektur ΔT_K für einen beliebigen Anzeigewert T_A und dem Anzeigewert selbst gibt Gleichung (61) wieder.

$$\Delta T_K = a_0 + a_1 \cdot (T_A - T_B) \quad (61)$$

Die Bezugstemperatur T_B wurde zur Vermeidung von Korrelationen zwischen den Geradenparametern dem arithmetischen Mittelwert der Anzeigewerte $\mu(T_{A,i})$, d.h. $T_B = \mu(T_{A,i})$, gleichgesetzt. Die Geradenparameter a_0 und a_1 wurden unter Minimierung der Summe der quadratischen Abweichungen zwischen ΔT_K und $\Delta T_{K,i}$ auf Basis von Gleichung (62) und (63) ermittelt [155,156]. Ihre Standardunsicherheiten sind durch Gleichung (64) und (65) gegeben.

$$a_0 = \frac{(\sum_i^{n_i} \Delta T_{K,i}) \cdot (\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B)^2)}{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B)^2)} - \frac{(\sum_i^{n_i} \Delta T_{K,i} (T_{A,i} - T_B)) \cdot (\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B))}{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B)^2)} \quad (62)$$

$$a_1 = \frac{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} \Delta T_{K,i} (T_{A,i} - T_B)) - (\sum_i^{n_i} \Delta T_{K,i}) \cdot (\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B))}{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B)^2)} \quad (63)$$

$$u(a_0) = \left[\frac{\sum_i^{n_i} (\Delta T_{K,i} - \Delta T_K)^2 \cdot (\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B)^2)}{n_i \cdot (\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B)^2) \cdot (n_i - 2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (64)$$

$$u(a_1) = \left[\frac{\sum_i^{n_i} (\Delta T_{K,i} - \Delta T_K)^2}{(\sum_i^{n_i} (T_{A,i} - T_B)^2) \cdot (n_i - 2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (65)$$

Die Anzahl der Vergleichspunkte ist hierbei durch n_i charakterisiert. Die so berechneten Parameter der Vergleichsgeraden sind in Tabelle 5-21 wiedergegeben.

Tabelle 5-21. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Gassensors (milliK-Messkette) vom August 2013.

Kalibrierung	a_0	$u(a_0)$	a_1	$u(a_1)$	T_B
Monat Jahr	$1 \cdot 10^{-2}$ K	$1 \cdot 10^{-2}$ K	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	K
August 2013	-4,263	2,653	-9,636	1,754	300,367

Abbildung 5-20 zeigt im oberen Panel einen Vergleich zwischen der angepassten Vergleichsgeraden ΔT_K und der gemessenen Korrektur $\Delta T_{K,i}$ sowie die prozentual auf den Anzeigewert bezogenen Abweichungen der modellierten von der gemessenen Korrektur $\Delta T_K - \Delta T_{K,i}$ im unteren Panel. Die Vergleichsgerade liegt bei allen Messpunkten innerhalb der erweiterten Unsicherheit der gemessenen Referenzwerte. Die relativen Abweichungen zwischen Modell und Vergleichsmessung liegen unter 0,04 % des Anzeigewertes. Die durchgeführte Anpassung ist somit zufriedenstellend.

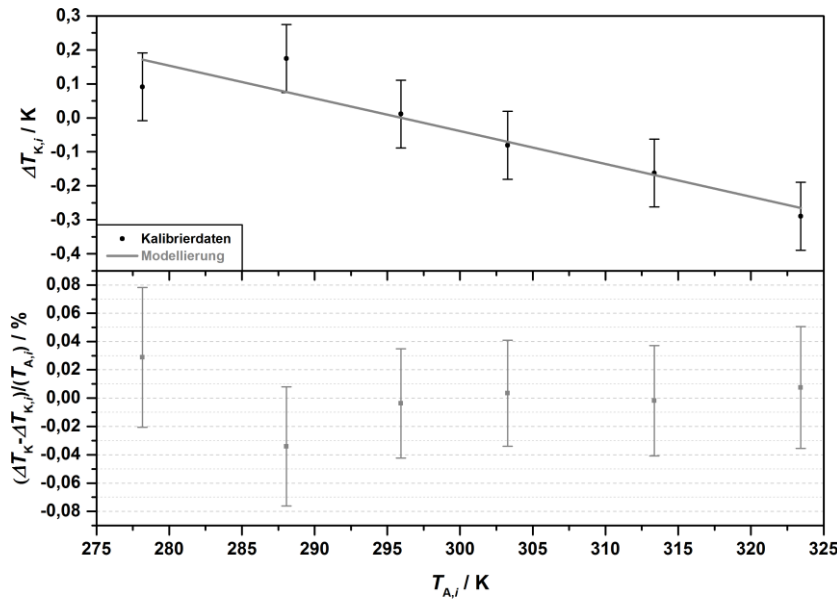


Abbildung 5-20. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Gassensors (milliK-Messkette) vom August 2013.

Die bestimmte Vergleichsgerade konnte nun dazu benutzt werden, einen beliebigen, im Kalibrierbereich liegenden Messwert T_A zu einem korrigierten Wert T_K umzurechnen. Die geringen Abweichungen des Modells wurden im Rahmen des Unsicherheitsbudgets (s. Abschnitt 5.3.2) als $u(\Delta T_K)$ berücksichtigt. Letzteres ergibt sich aus Gleichung (66).

$$u(\Delta T_K) = \left[(u(a_0))^2 + (u(a_1) \cdot (T_A - T_B))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (66)$$

Die Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes $u(T_{A,i})$ als Funktion des Anzeigewertes $T_{A,i}$ war an dieser Stelle nicht notwendig, da die Standardmessunsicherheit der Referenzwerte $u(T_{R,i})$ des Pt25-Widerstandsthermometers konstant bei 0,05 K (s. Tabelle 5-20) liegt. Im Folgenden wurde $u(T_A)$ im ganzen Kalibrierbereich diesem Wert gleichgesetzt ($u(T_A) = u(T_{R,i})$).

Kalibrierung der White-Zellen-Sensoren der TTI-22-Messkette

Die Kalibrierung der beiden White-Zellen-Sensoren 3 und 5 fand zeitlich gesehen wesentlich später statt als die Auswertung der Messreihe I und die Auswertung der dafür verwendeten Vergleichsdaten

des Gassensors. Um eine noch bessere Anpassung an die Kalibriermessungen als beim Gassensor zu erhalten, wurde in diesem Fall nicht die Standardprozedur mit der Anpassung einer Geraden angewendet, sondern ein Polynom an die Daten angepasst. Die Abschätzung der Unsicherheit wurde hierbei etwas übersichtlicher gestaltet. Die Kalibrierdaten der beiden Messketten sind in Tabelle 5-22 wiedergegeben.

Tabelle 5-22. Kalibrierdaten der White-Zellen-Sensoren 3 und 5 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].

White-Zellen-Sensor 3			White-Zellen-Sensor 5		
$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$u(T_{A,i})$	$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$u(T_{A,i})$
K	K	K	K	K	K
208,125	0,077	0,026	208,017	0,150	0,026
243,114	0,040	0,026	242,908	0,236	0,026
273,160	-0,010	0,023	272,911	0,239	0,023
273,167	-0,017	0,023	272,923	0,227	0,023
273,168	-0,018	0,023	272,942	0,208	0,023
313,261	-0,061	0,024	272,943	0,207	0,023
352,996	-0,096	0,024	272,947	0,203	0,023
353,427	-0,097	0,024	312,962	0,178	0,024
-	-	-	353,000	0,203	0,024
-	-	-	353,120	0,204	0,024

Zur Modellierung der beiden Datensätze wurde jeweils ein Polynom 3.Grades verwendet, wobei die Anpassung an Anzeigewerte in °C durchgeführt wurde. Tabelle 5-23 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 5-23. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der White-Zellen-Sensoren 3 und 5 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].

Sensor	b_0	b_1	b_2	b_3
Interne Nummer	$1 \cdot 10^{-2}$ K	$1 \cdot 10^{-4}$ K/°C	$1 \cdot 10^{-6}$ K/°C ²	$1 \cdot 10^{-8}$ K/°C ³
Sensor 3	-1,195	-14,891	1,660	4,785
Sensor 5	22,025	-9,853	-13,218	28,592

Der jeweilige Vergleich zwischen ΔT_K und $\Delta T_{K,i}$ ist zusammen mit den Abweichungen $\Delta T_K - \Delta T_{K,i}$ im oberen bzw. unten Panel von Abbildung 5-21 und Abbildung 5-22 gezeigt. Die Modellierungen sind in beiden Fällen zufriedenstellend verlaufen, da die Polynome an allen Messpunkten innerhalb der erweiterten Unsicherheit der Anzeigewerte verlaufen. Die relativen Residuen liegen alle unter 0,007 %.

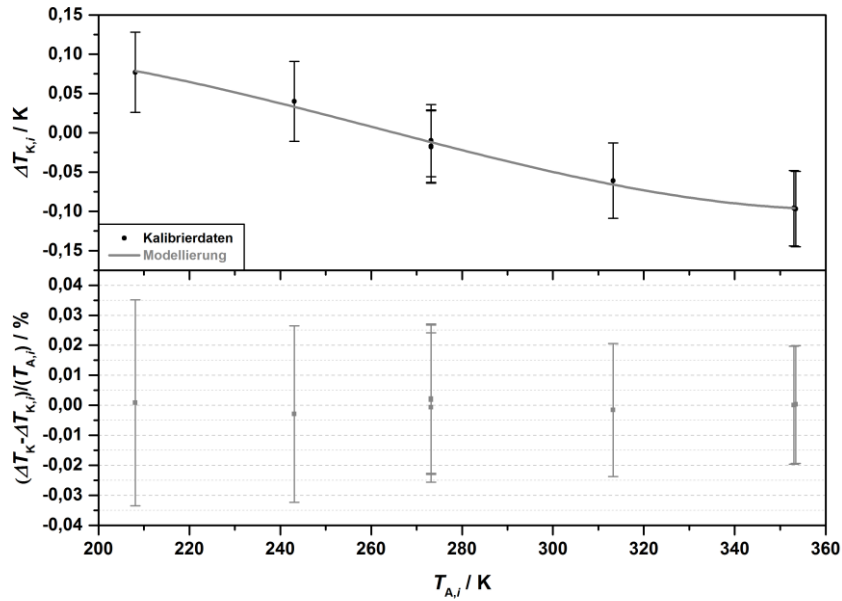


Abbildung 5-21. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 3 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].

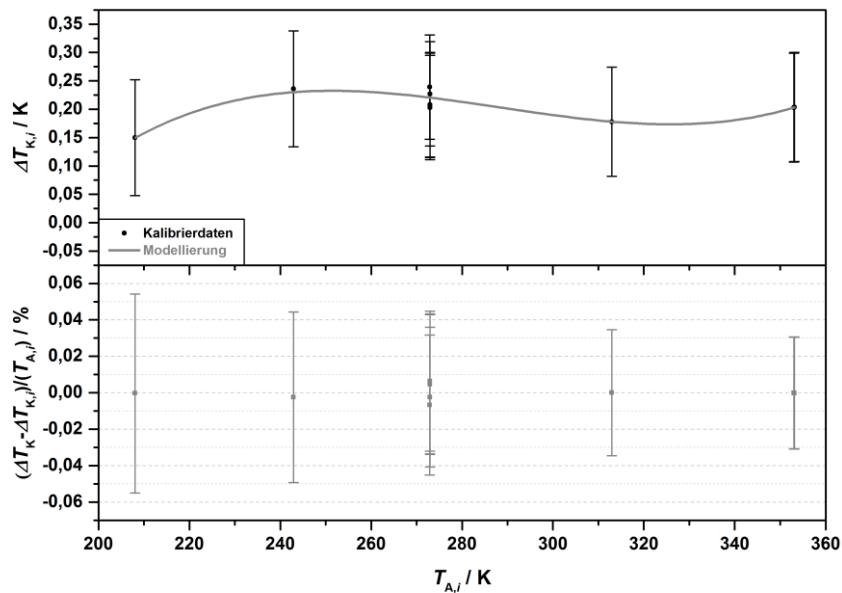


Abbildung 5-22. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 5 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].

Zur Berücksichtigung der geringen Abweichungen des Modells wurden die Standardabweichungen über die Residuen $\sigma(\Delta T_K - \Delta T_{K,i})$ der jeweils analysierten Messkette bestimmt. Diese liegen bei 0,005 bzw. 0,011 K, ihr Mittelwert bei 0,008 K.

Auf die Modellierung der Standardmessunsicherheit der Anzeigewerte $u(T_{A,i})$ wurde in diesem Zusammenhang, wie auch beim Gassensor, verzichtet, da die entsprechenden Unsicherheiten (s. Tabelle 5-22) nahezu konstant sind und im Mittel bei 0,024 K liegen. Bei der Bestimmung von $u(T_K)$ wurden

deshalb die Beiträge seitens der Unsicherheit der Anzeigewerte (0,024 K) sowie der Modellabweichungen (0,008 K) zu $u(T_K) = 0,025$ K quadratisch kombiniert (s. a. Abschnitt 5.3.2).

Vergleich der Zellsensoren der milliK-Messkette

Auch der Gassensor wurde im Rahmen dieser Vergleichsmessungen überprüft. Allerdings zeigte dieser bei tiefen Temperaturen signifikant zu hohe Messwerte an, was unter den gegebenen Bedingungen auf den Effekt der Eigenerwärmung [257] zurückgeführt wurde. Die Ursache für das Auftreten dieses Effektes lag wahrscheinlich in der beschränkten Wärmeleitfähigkeit des Gasmediums begründet, weil die in die Zellwand eingesetzten Zellsensoren dieses Verhalten nicht zeigten. Aus diesem Grunde wurde auf die Auswertung der Vergleichsdaten des Gassensors an dieser Stelle verzichtet.

Da die White-Zellen-Sensoren 2 und 3 bei den Vergleichsmessungen der Zellsensoren als Referenz benutzt worden waren, wurden zunächst ihre Kalibrierdaten analysiert. Die Analyse zu Sensor 3 wurde bereits gezeigt. In Tabelle 5-24 sind die Kalibrierdaten für White-Zellen-Sensor 2 aufgelistet, ihre polynomielle Modellierung ist samt den dazugehörigen Residuen in Abbildung 5-23 dargestellt, wobei das Modell durchgängig innerhalb der erweiterten Unsicherheiten der Anzeigewerte liegt. Dessen relative Abweichungen liegen allesamt unter 0,002 %. Die Standardabweichung über die Residuen liegt bei 0,002 K.

Tabelle 5-24. Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 2 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].

$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$u(T_{A,i})$
K	K	K
208,100	0,102	0,026
243,067	0,078	0,026
273,102	0,048	0,023
273,104	0,046	0,023
273,107	0,043	0,023
313,204	-0,003	0,024
352,907	-0,017	0,024
353,350	-0,020	0,024

Die damit erhaltenen Parameter (s. Tabelle 5-25), ebenso wie die aus der polynomiellen Modellierung von Sensor 3 (s. Tabelle 5-23), wurden zur Berechnung der metrologisch rückgeführten besten Schätzwerte benutzt.

Tabelle 5-25. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 2 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].

Sensor	b_0	b_1	b_2	b_3
Interne Nummer	$1 \cdot 10^{-2}$ K	$1 \cdot 10^{-3}$ K/°C	$1 \cdot 10^{-7}$ K/°C ²	$1 \cdot 10^{-8}$ K/°C ³
Sensor 2	4,472	-1,228	-4,377	7,354

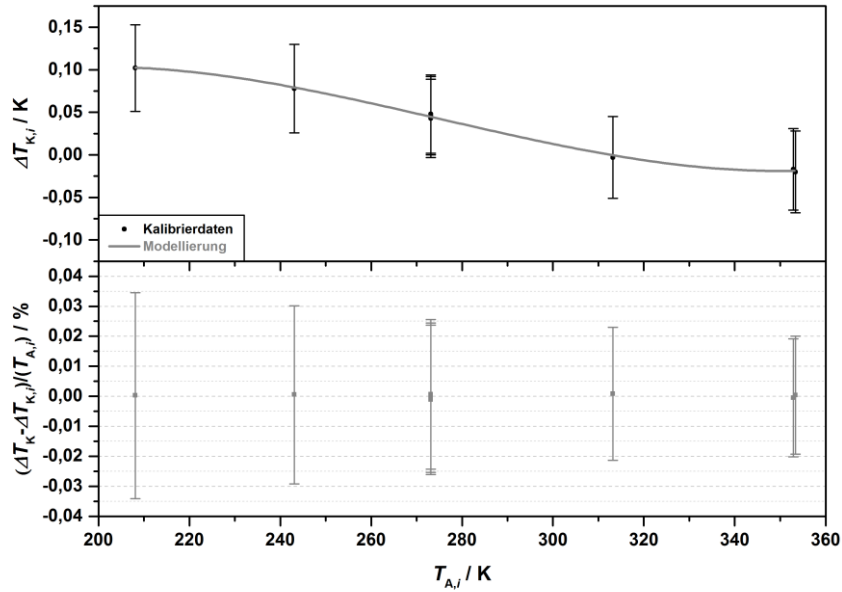


Abbildung 5-23. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 2 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].

Bei der anschließenden Auswertung diente deren Mittelwert als Referenzwert $T_{R,i}$. Die dazugehörige Standardunsicherheit des Referenzwertes wurde hier auf Basis der Kalibrierung und des im Temperierbad beobachteten mittleren Offsets ΔT_{Off} zwischen den beiden rückgeführten besten Schätzwerten von White-Zellen-Sensor 2 und 3 von ca. 0,15 K (als $k = 2$ behandelt) konstant zu $u(T_{R,i}) = [(0,025 \text{ K})^2 + (0,075 \text{ K})^2]^{1/2}$ abgeschätzt. Der angesprochene Offset ist nahezu temperaturunabhängig und ist wahrscheinlich die Summe aus Messunsicherheit, Hysterese- und Langzeitpräzisions-Effekten bei den White-Zellen-Sensoren 2 und 3 sowie der Temperaturinhomogenität im Kalibrierbad. An dieser Stelle sei zugleich angemerkt, dass die Zellsensoren während der Vergleichsmessung zwischen den beiden White-Zellen-Sensoren positioniert wurden und somit einer insgesamt niedrigeren Temperaturinhomogenität seitens des Temperierbads ausgesetzt gewesen sein müssten, falls diese tatsächlich einen signifikanten Beitrag zur beobachteten Differenz liefert.

Als nächstes wurde die gemessene Korrektur $\Delta T_{K,i}$ in Abhängigkeit des Anzeigewertes $T_{A,i}$ für jeden der Zellsensoren 1-3 und 5-6 (s. Abschnitt 3.7) analysiert. Die Vergleichsdaten sind in Tabelle 5-26 aufgelistet, die dazugehörigen Verläufe in Abbildung 5-24 graphisch dargestellt. Anhand der Grafik wird deutlich, dass die Zellsensoren 1 und 3 einen merklichen Hysterese-Effekt zeigten, nachdem sie tiefen Temperaturen ausgesetzt wurden.

Tabelle 5-26. Vergleichsdaten der Zellsensoren 1-3 und 5-6 (milliK-Messkette) vom November 2013.

Zellsensor 1		Zellsensor 2		Zellsensor 3		Zellsensor 5		Zellsensor 6		Referenz
$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$T_{A,i}$	$\Delta T_{K,i}$	$u(T_{R,i})$
K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
295,86	0,10	295,97	-0,01	295,89	0,07	295,95	0,01	295,93	0,03	0,025
302,87	0,09	302,99	-0,03	302,89	0,07	302,97	-0,01	302,92	0,04	0,025
282,82	0,13	282,94	0,01	282,84	0,11	282,93	0,02	282,90	0,05	0,025
262,75	0,18	262,93	0	262,80	0,13	262,93	0	262,90	0,03	0,025
242,72	0,17	242,82	0,07	242,75	0,14	242,88	0,01	242,85	0,04	0,025
222,75	0,19	222,87	0,07	222,80	0,14	222,92	0,02	222,88	0,06	0,025
212,80	0,17	212,86	0,11	212,83	0,14	212,90	0,07	212,91	0,06	0,025
232,86	0,11	232,91	0,06	232,76	0,21	232,91	0,06	232,89	0,08	0,025
252,76	0,11	252,83	0,04	252,79	0,08	252,84	0,03	252,85	0,02	0,025
272,80	0,09	272,89	0	272,85	0,04	272,88	0,01	272,90	-0,01	0,025
292,94	0,04	292,97	0,01	292,91	0,07	292,90	0,08	292,93	0,05	0,025
295,95	0,02	295,97	0	295,92	0,05	295,90	0,07	295,93	0,04	0,025

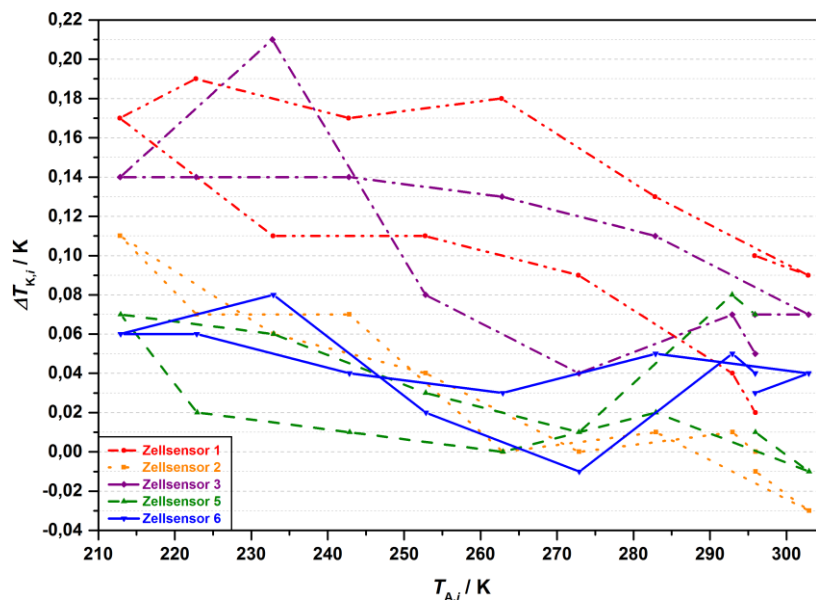


Abbildung 5-24. Vergleichsdaten der Zellsensoren 1-3 und 5-6 (milliK-Messkette) vom November 2013.

Um die Korrektur ΔT_K zu erhalten, wurden die aufgezeichneten Vergleichsdaten im Folgenden mittels einer linearen Geradenfunktion modelliert (Anpassung an Anzeigewerte in $^{\circ}\text{C}$). Die entsprechenden Geradenparameter sind in Tabelle 5-27 zusammengefasst.

Tabelle 5-27. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten der Zellsensoren 1-3 und 5-6 (milliK-Messkette) vom November 2013.

Zellsensor	a_0	a_1
Interne Nummer	$1 \cdot 10^{-1} \text{ K}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ K}/^{\circ}\text{C}$
Zellsensor 1	1,04	-1,327
Zellsensor 2	0,16	-1,284
Zellsensor 3	0,92	-1,254
Zellsensor 5	0,28	-0,317
Zellsensor 6	0,38	-0,368

Die Modellierungen für die drei Zellsensoren 2, 5 und 6 werden in Abbildung 5-25 bis Abbildung 5-27 gezeigt, die der beiden übrigen Zellsensoren 1 und 3 im Anhang in Abbildung C - 1 und Abbildung C - 2.

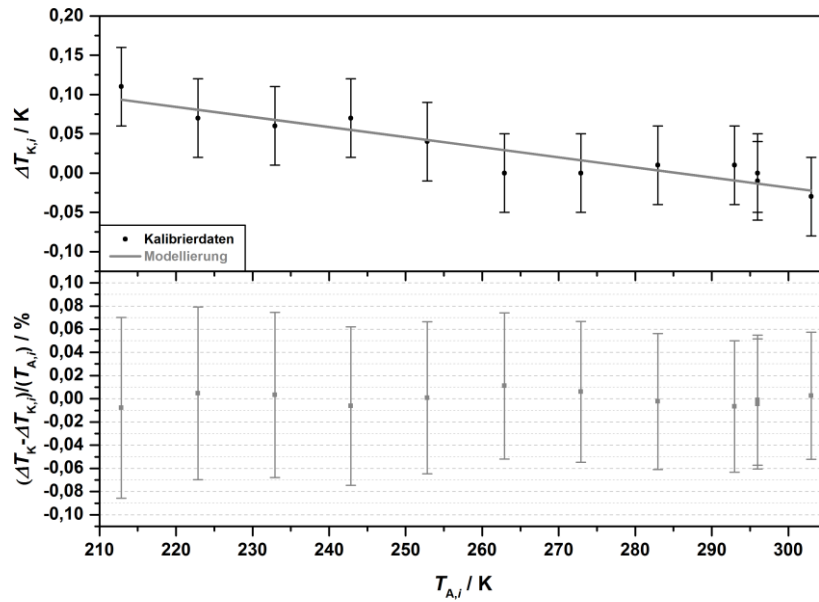


Abbildung 5-25. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Zellsensors 2 (milliK-Messkette) vom November 2013.

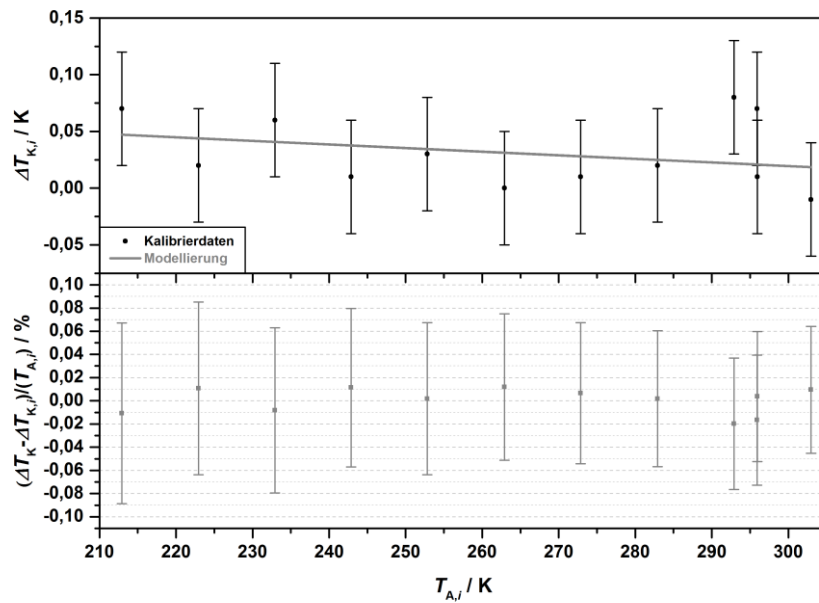


Abbildung 5-26. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Zellsensors 5 (milliK-Messkette) vom November 2013.

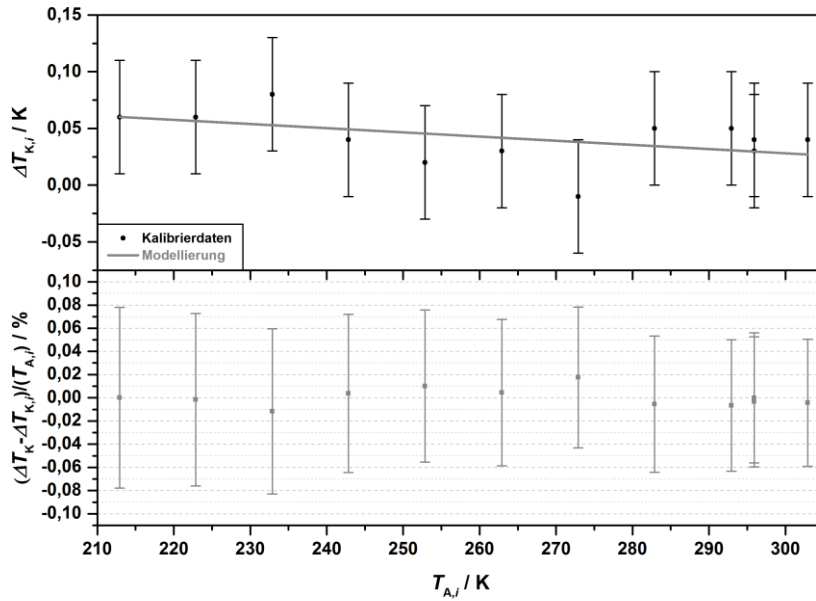


Abbildung 5-27. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Zellsensors 6 (milliK-Messkette) vom November 2013.

An den Grafiken wird, besonders im Falle der Zellsensoren ohne merklichen Hysterese-Effekt, die zufriedenstellende Näherung mithilfe der Geraden deutlich: Die Vergleichsgeraden liegen bis auf sehr wenige Ausnahmen innerhalb der erweiterten Unsicherheit der Referenzwerte $T_{R,i}$. Alle relativen Residuen betragen weniger als 0,03 %. Zu ihrer Berücksichtigung bei der Bestimmung von $u(T_K)$ wurde die Standardabweichung der Residuen $\sigma(\Delta T_K - \Delta T_{K,i})$ über die Messpunkte des jeweils analysierten Zellsensors bestimmt. Deren Maximalwert liegt bei 0,035 K (Zellsensoren 1 und 3). Dieser Wert wurde konservativ für jeden der untersuchten Zellsensoren als Standardunsicherheitsbeitrag seitens der Modellierung verwendet.

Wie auch beim Gassensor, wurde auch hier die Standardunsicherheit des Anzeigewertes $u(T_A)$ der konstanten Standardunsicherheit des Referenzwertes gleichgesetzt ($u(T_A) = u(T_{R,i})$), wodurch die Modellierung von $u(T_{A,i})$ entfiel.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass bei den Modellierungen der Kalibrier- bzw. Vergleichsdaten der Temperaturmessketten mit Residuen von weniger als 0,04 % zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden konnten. Durch die Anwendung der beschriebenen Prozeduren war zudem stets eine angemessene Abschätzung der dazugehörigen Messunsicherheiten gegeben.

5.3.2. Berechnung von korrigierten Temperaturwerten

Bester Schätzwert der Temperatur

Die während der FTIR-Messungen kontinuierlich aufgezeichneten Temperaturwerte T_A wurden anhand der in Abschnitt 5.3.1 bestimmten Kalibrier- bzw. Vergleichsergebnisse und des Zusammenhangs in Gleichung (67) zu metrologisch rückgeführten bzw. korrigierten besten Schätzwerten der Temperatur T_K umgerechnet.

$$T_K = T_A + \Delta T_K \quad (67)$$

Die Temperaturanalyse zu Messreihe I wurde anhand der Aufzeichnungen des Gassensors der milliK-Messkette und seiner Vergleichsmessung vom August 2013 durchgeführt. Die Aufzeichnungen der Zellsensoren derselben Messkette und ihre Vergleichsergebnisse vom November 2013 dienten währenddessen der Berechnung von korrigierten Temperaturen für Messreihe III. Für Messreihe II wurden die Aufzeichnungen der White-Zellen-Sensoren der TTI-22-Messkette verwendet. Für die Auswertung der finalen Linienstärken wurden demnach die rückgeführten Werte von White-Zellen-Sensor 3 und 5, für die Auswertung der Eigenverbreiterungs- und Eigenverschiebungskoeffizienten die korrigierten Werte des Gassensors sowie für die Auswertung der Luftverbreiterungs- bzw. Luftverschiebungskoeffizienten die korrigierten Werte der Zellsensoren verwendet.

Standardmessunsicherheit des besten Schätzwertes der Temperatur

Die Bestimmung der Standardmessunsicherheit eines einzelnen korrigierten Temperaturmesswertes $u(T_K)$ wurde beim Gassensor gemäß Gleichung (68) durchgeführt. Hierbei wurde die im vorigen Abschnitt gemachte Bestimmung von $u(T_A)$, ebenso wie auch weitere Beiträge, berücksichtigt.

$$u(T_K) = [u(T_A)^2 + u(\Delta T_K)^2 + u(\Delta T_G)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (68)$$

Im Einzelnen sind dies:

1. Die Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes $u(T_A)$.
2. Die in Gleichung (66) definierte Standardunsicherheit der modellierten Korrektur $u(\Delta T_K)$, welche aus der Abweichung der angepassten Gerade von den Vergleichsdaten resultiert.
3. Die Standardmessunsicherheit seitens der Langzeitpräzision der Messwerte, der Hystereseeffekte wie auch seitens von anderen Einflussfaktoren $u(\Delta T_G)$. Hierfür wurden die Grenzabweichung von $\Delta T_{G,S} = 0,03 + 0,0005 \cdot |\vartheta|$ aus der DIN EN 60751 [258] als Rechteckverteilung sowie die vom Hersteller spezifizierte [261] Unsicherheit des milliK-Auslesegerätes $\Delta T_{G,A} = 0,007$ K (Rechteckverteilung) konservativ verwendet (s. Abschnitt 3.7). Der Unsicherheitsbeitrag ist durch Gleichung (69) definiert.

$$u(\Delta T_G) = \left[\left(\frac{\Delta T_{G,S}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_{G,A}}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (69)$$

Bei den White-Zellen-Sensoren und den Zellsensoren wurde $u(T_K)$ anhand von $u(T_A)$ sowie der Standardabweichungen über die Residuen $\sigma(\Delta T_K - \Delta T_{K,i})$, wie bereits in Abschnitt 5.3.1 im Einzelnen erläutert, gemäß Gleichung (70) zu 0,025 K bzw. 0,087 K bestimmt.

$$u(T_K) = \left(u(T_A)^2 + \sigma(\Delta T_K - \Delta T_{K,i})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (70)$$

Die resultierende erweiterte Messunsicherheit eines rückgeführten bzw. korrigierten besten Schätzwertes der Temperatur beträgt somit bei den White-Zellen-Sensoren 0,05 K (0,02 %), beim Gas-sensor 0,12 K (0,04 %) und bei den Zellsensoren 0,17 K (0,06 %).

5.3.3. Berechnung der Probestemperatur

Wie schon beim Probendruck, erforderten die verschiedenen Rahmenbedingungen eine etwas unterschiedliche Herangehensweise bei der Analyse der Temperaturverläufe. Deshalb wird die Temperaturanalyse zu den drei durchgeführten Messreihen im Folgenden nacheinander vorgestellt.

Messreihe I

Alle während der FTIR-Messungen aus Messreihe I aufgezeichneten Temperaturverläufe des Gas-sensors zeigen sehr geringe Temperaturschwankungen über die gesamte Messdauer hinweg. Der Temperaturverlauf während der Messung bei 1019 hPa wird beispielhaft hierfür in Abbildung 5-28 gezeigt – die restlichen Verläufe sind dem Anhang als Abbildung D - 1 bis Abbildung D - 6 beigelegt. In den Grafiken sind weder von Druckstufe zu Druckstufe wiederkehrende zeitliche Trends festzustellen, noch wird irgendeine Abhängigkeit vom Fülldruck der Probe selbst ersichtlich. Die beobachteten Schwankungen ergeben sich mehr aus dem Gegenspiel zwischen Umgebungseinflüssen und der Temperaturstabilisierung der Kupferzelle. Die maximale relative Temperaturänderung während der gesamten Messdauer liegt in dem hier gezeigten Beispiel bei 0,01 %.

Wohlgeachtet ist der in Abschnitt 5.1.3 beschriebene exponentielle Druckabfall nicht mit der in dieser Grafik beobachtbaren, etwas stärkeren Temperaturabnahme während der ersten 20 bis 30 min der Messung verbunden. Letztere liegt bei $4 \cdot 10^{-3}$ % relativ, während der Druck in diesem Zeitraum um 0,26 % abnimmt. Auch die in Abschnitt 5.1.3 beschriebene lineare Druckabnahme von 0,03 %/h ist nicht an die während dieser Messung registrierte stetige Temperaturabnahme gekoppelt. Letztere beträgt nämlich nur $1 \cdot 10^{-3}$ %/h. Die Kennzahlen untermauern somit die darin erläuterten Interpretationen zu den Ursachen der beobachteten Druckabnahme.

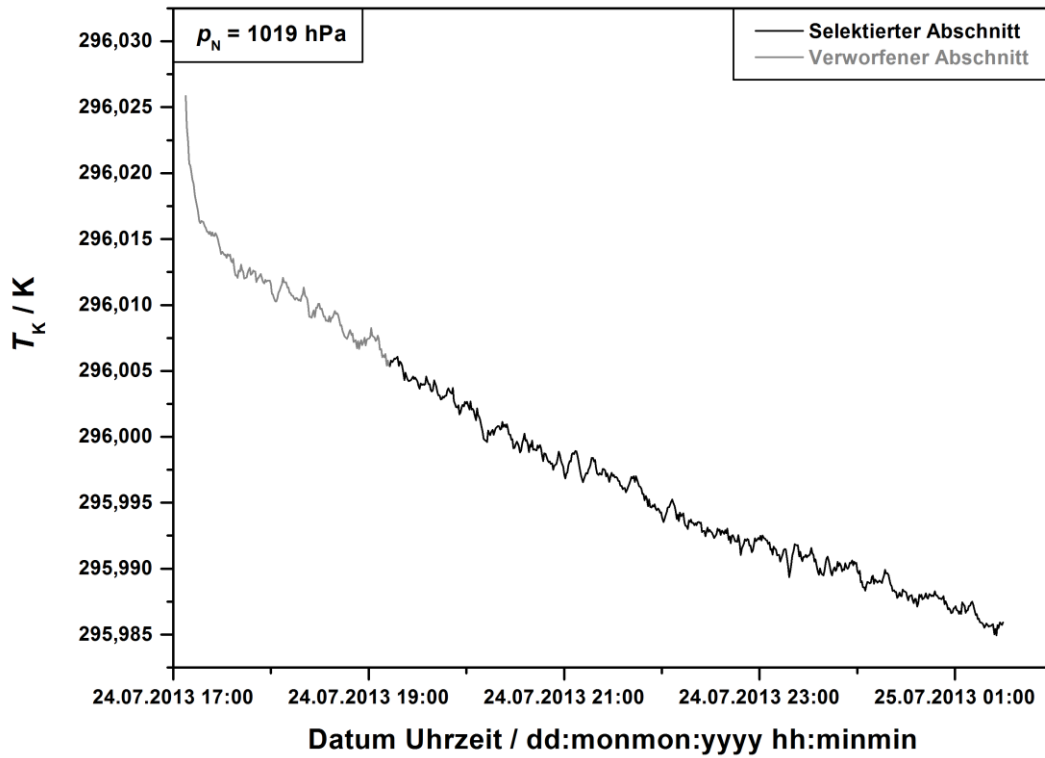


Abbildung 5-28. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1019 hPa. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

Wie beim Vorgehen zur Bestimmung des Probendrucks, mussten auch bei der Ermittlung der Proben­temperatur die ersten 2 h der Aufzeichnung bei allen FTIR-Messungen der Messreihe I verworfen und die weitergehende Analyse anhand der restlichen Aufzeichnungen der Dauer $t_{M,S} = 6$ h fortgeführt werden. Die Proben­temperatur T wurde hierbei durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes über den selektierten Datenbereich der besten Schätzwerte T_K , wie in Gleichung (71) definiert, bestimmt.

$$T = \frac{\sum T_K(t)}{\frac{t_{M,S}}{t_{I,T}}} = \mu(T_K) \quad (71)$$

Die zeitliche Temperaturänderung während des selektierten Messabschnitts wurde in Form der Standardabweichung der dazugehörigen Temperaturwerte $\sigma(T_K)$, welche analog zu Gleichung (52) definiert ist, in das Unsicherheitsbudget einbezogen. Um auch die Temperaturinhomogenität entlang der Kupferzelle zu berücksichtigen, wurden die Temperaturverläufe anhand der Aufzeichnungen (Anzeigewerte) der nicht kalibrierten Zellsensoren analysiert und der jeweils dazugehörige arithmetische Mittelwert $\mu_i(T_A)$ während des selektierten Zeitabschnitts berechnet. Hiernach wurde die Standardabweichung über die Mittelwerte der fünf Zellsensoren $\sigma(\mu_i(T_A))$ bestimmt. Diese räumli-

che Temperaturinhomogenität wurde bei der Berechnung der Standardunsicherheit der Proben-temperatur $u(T)$ mit der Standardmessunsicherheit eines einzelnen korrigierten Temperaturwertes $u(T_K)$ sowie mit der Standardabweichung der aufgezeichneten Temperaturwerte des Gassensors $\sigma(T_K)$ gemäß Gleichung (72) quadratisch addiert.

$$u(T) = \left[u(T_K)^2 + \sigma(T_K)^2 + \sigma(\mu_i(T_A))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (72)$$

Eine Zusammenfassung der so berechneten Proben-temperaturen und der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten zeigt Tabelle 5-28. Die Analyse der darin aufgeführten Einzelbeiträge zeigt, dass $u(T)$ zum einen durch die Unsicherheit in der Messung eines korrigierten Einzelwertes $u(T_K)$ und zum zweiten durch die Temperaturinhomogenität entlang der Zelle $\sigma(\mu_i(T_A))$ in seiner Größe bestimmt wird. Die Variation der Gastemperatur im Verlauf der FTIR-Messung hat dagegen keinen nennenswerten Einfluss auf $u(T)$. Die Größe der einzelnen Unsicherheitsbeiträge ist erwartungs-gemäß unabhängig von dem Druck der Gasprobe in der Zelle.

Tabelle 5-28. Proben-temperaturen und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe I. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.

p_N	T	$U(T)$		$U(T_K)$		$2\sigma(T_K)$		$2\sigma(\mu_i(T_A))$	
hPa	K	K	%	K	%	K	%	K	%
53	296,01	0,23	0,08	0,12	0,04	0,01	0,004	0,19	0,06
112	296,04	0,22	0,07	0,12	0,04	0,01	0,003	0,21	0,07
206	296,03	0,23	0,08	0,12	0,04	0,02	0,006	0,21	0,07
408	296,00	0,24	0,08	0,12	0,04	0,02	0,005	0,19	0,06
515	296,00	0,22	0,07	0,12	0,04	0,01	0,003	0,20	0,07
800	295,98	0,24	0,08	0,12	0,04	0,02	0,007	0,18	0,06
1019	295,99	0,23	0,08	0,12	0,04	0,01	0,004	0,20	0,07

Messreihe II

Alle Verläufe aus Messreihe II weisen eine annähernd periodische Struktur auf. Abbildung 5-29 zeigt die Aufzeichnungen während der Messung mit der nominellen Zelllänge von 3 m und dem Druck von 1 hPa als Beispiel, die Graphen zu den beiden übrigen Messungen befinden sich im Anhang als Abbildung D - 7 und Abbildung D - 8. Die Extrema der periodischen Struktur verlaufen bei beiden Sensoren stets zeitlich synchron. Dieser Umstand stärkt ihre Interpretation als Effekt seitens der Temperaturregulierung durch die Raumtemperaturregelung. Dessen Ausmaß ist bei White-Zellen-Sensor 3, welcher am Deckel platziert war, wesentlich ausgeprägter als bei Sensor 5, welcher seinerseits am Boden, nahezu in direktem Kontakt zum FTIR-Spektrometer, positioniert war. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in den unterschiedlichen Kontaktflächen der Zelle zu ihrer Umgebung. Während oben nur die Kontaktfläche Zelle-Umgebungs-luft vorliegt, kommt unten zusätzlich die Kontaktfläche Zelle-Spektrometer hinzu. Die Spektrometerwand ist aus Aluminium gefertigt und führt zu einer wesentlich stärkeren Wärmeübertragung zwischen Spektrometer und Zelle im Vergleich zu der, welche oben an der Kontaktfläche mit der Raumluft stattfindet. Die Temperatur des

Spektrometers selbst, welche (wie auch die Temperatur der übrigen Umgebung) nahe der Proben-temperatur lag, reagiert auf Grund seiner großen Masse träge auf Temperaturschwankungen der Umgebung. Außerdem wird die Frischluft direkt auf den Deckel der Zelle und damit auf Sensor 3 geblasen. Folglich ist die Zelltemperatur im Bereich der Kontaktfläche Zelle-Spektrometer weniger anfällig auf die hauptsächlich klimatisch verursachten Temperaturschwankungen der Umgebung als dies im oberen Bereich der Zelle der Fall ist. Die Ursache dafür, dass solche periodischen Strukturen bei den zuvor beschriebenen FTIR-Messungen mit der Kupferzelle nicht beobachtet wurden, liegt höchstwahrscheinlich in der unterschiedlichen Wärmeleitung der Zellmaterialien. Während das Kupfer für eine sehr rasche Wärmeverteilung entlang der gesamten Zelle sorgt, ist dieser Prozess, vor Allem durch das verbaute Glas (s. Abschnitt 3.4), bei der White-Zelle etwas verzögert und erschwert somit ihre Temperaturregulierung in Form der beobachteten Regelkreisschleifen geringfügig.

Ungeachtet dessen lässt sich die in Abschnitt 5.1.3 beschriebene lineare Druckzunahme während der Niederdruckmessungen von 0,09 %/h nicht mit dem Temperaturverlauf im Graphen erklären, da hier keine stetige Temperaturzunahme vorliegt und die während der ganzen Messdauer maximal beobachtete relative Änderung in dem Beispiel 0,02 % entspricht. Diese Tatsache untermauert die darin erläuterte Interpretation der linearen Druckzunahme als Leckage seitens der Raumluft.

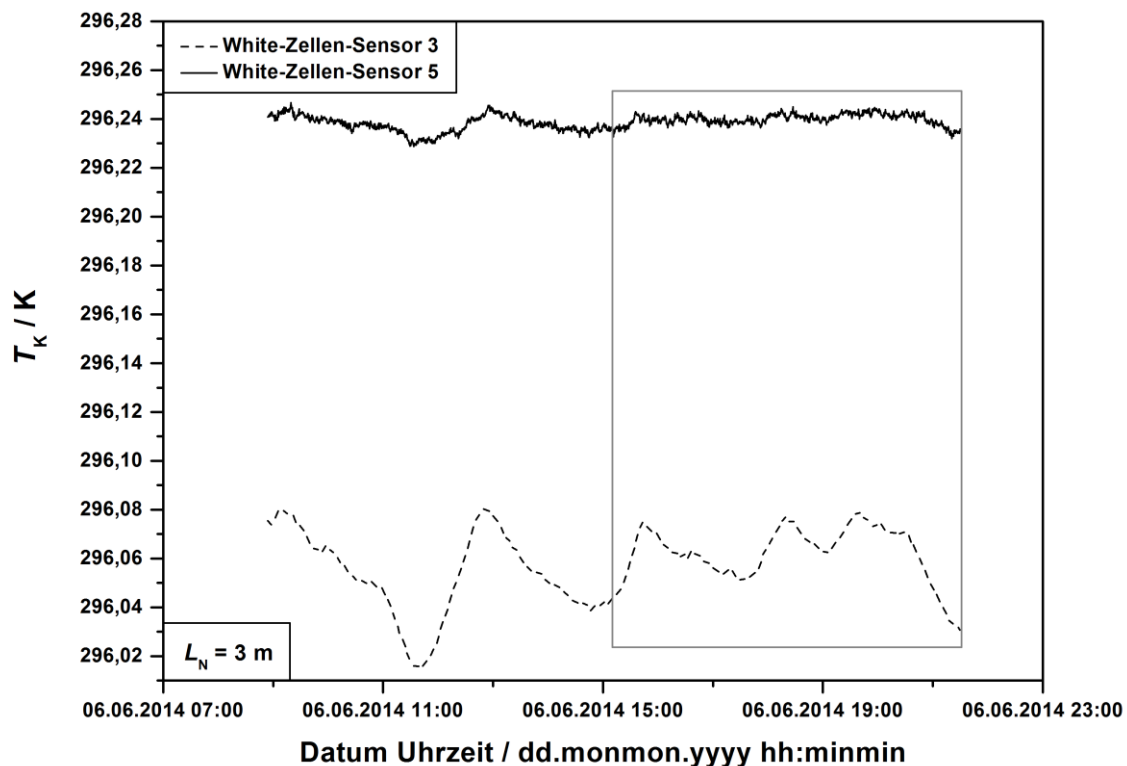


Abbildung 5-29. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit der nominellen Zelllänge von 3 m. Die selektierten Bereiche sind durch den grauen Rahmen angedeutet.

Die Proben-temperatur während des selektierten Messabschnitts von jeweils 6 h (s. Abschnitt 5.1.3) sowie ihre Standardunsicherheit wurden hier gemäß Gleichung (73) bzw. (74) bestimmt, wobei

bei der ersteren der Mittelwert $\mu(\mu_i(T_K))$ der beiden arithmetischen Mittel $\mu_i(T_K)$ von White-Zellen-Sensor 3 und 5 genommen wurde. Bei der dazugehörigen Standardunsicherheit wurde analog der Mittelwert $\mu(\sigma_i(T_K))$ der beiden Standardabweichungen über die aufgezeichneten Werte $\sigma_i(T_K)$ sowie die Standardabweichung $\sigma(\mu_i(T_K))$ über die arithmetischen Mittelwerte $\mu_i(T_K)$ der beiden Sensoren verwendet.

$$T = \mu(\mu_i(T_K)) \quad (73)$$

$$u(T) = \left[u(T_K)^2 + \mu(\sigma_i(T_K))^2 + \sigma(\mu_i(T_K))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (74)$$

Die Probestemperaturen und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten sind in Tabelle 5-29 zusammengefasst. Bei der White-Zelle dominiert $\sigma(\mu_i(T_K))$ über die beiden übrigen Beiträge. Der Beitrag von $\mu(\sigma_i(T_K))$ ist in etwa mit dem in Messreihe I beobachteten Beitrag identisch und somit praktisch insignifikant.

Tabelle 5-29. Probestemperaturen und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe II. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.

L_N	T	$U(T)$		$U(T_K)$		$2\mu(\sigma_i(T_K))$		$2\sigma(\mu_i(T_K))$	
m	K	K	%	K	%	K	%	K	%
3	296,15	0,26	0,09	0,05	0,02	0,01	0,004	0,25	0,08
6	296,15	0,26	0,09	0,05	0,02	0,02	0,005	0,26	0,09
9	296,14	0,27	0,09	0,05	0,02	0,02	0,005	0,27	0,09

Messreihe III

Ursprünglich war geplant, den Gassensor auch bei Messreihe III für die Messung der Gastemperatur einzusetzen. Es zeigte sich jedoch (s. a. Abschnitt 5.3.1), dass dieser bei tiefen Temperaturen systematisch zu hohe Werte anzeigte. Deshalb kam der Messung der Zelltemperatur eine wesentliche Bedeutung zu. Für diese Analyse wurden deshalb nur die korrigierten Werte der Zellsensoren herangezogen. Wie auch bei Messreihe I, belegen die hierbei beobachteten Temperaturverläufe die besonders hohe Temperaturstabilität der Kupferzelle über eine Messdauer von bis zu mehreren Tagen (s. Abbildung 5-30 und Abbildung 5-31 sowie Abbildung D - 9 bis Abbildung D - 13 im Anhang). Die relative Temperaturänderung während der ganzen Messdauer beträgt in den beiden Beispielen maximal $7 \cdot 10^{-3} \%$. Regelkreisschleifen, wie diese bei der White-Zelle beobachtet wurden, treten hier nicht auf. Lediglich die Verläufe der beiden Zellsensoren, welche an den Fensterflanschen positioniert waren, zeigen etwas größere Schwankungen.

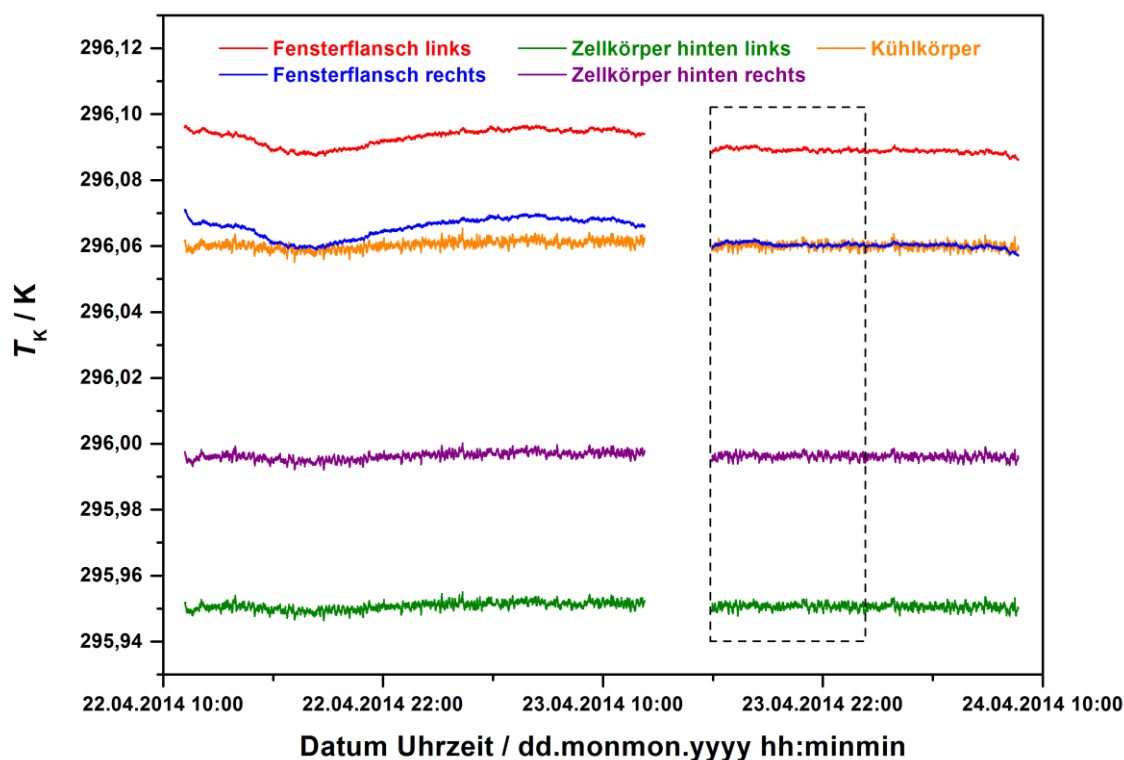


Abbildung 5-30. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1296 hPa. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.

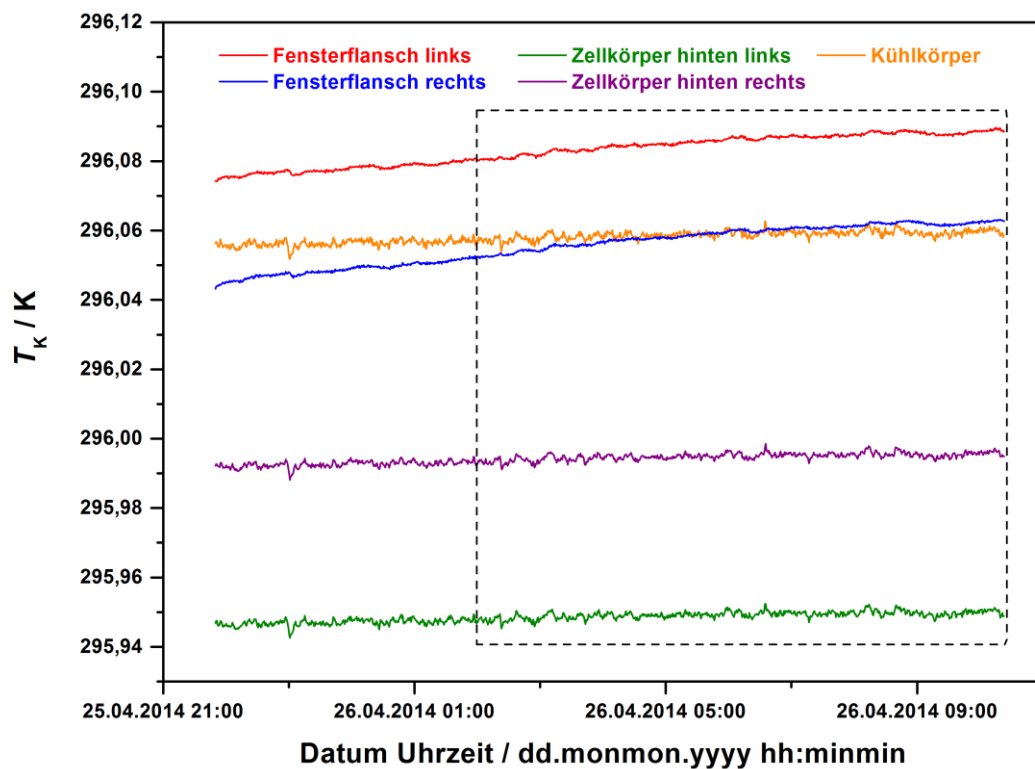


Abbildung 5-31. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 506 hPa. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.

Die Ursache hierfür dürfte darin begründet sein, dass die Fensterflansche keine direkte Kupfer-zu-Kupfer-Kontaktfläche zum temperierten Zellkörper besitzen und die Wärmeübertragung hauptsächlich über die Kontaktflächen Kupfer-Saphir-Fenster bzw. Kupfer-Silikon-Dichtungsring (s. Abschnitt 3.3) abläuft, welche die Wärme weitaus schlechter leiten. Trotz dem sind die Temperaturschwankungen (Standardabweichung) kleiner als $2 \cdot 10^{-3} \%$. Die Aufzeichnungen bestätigen hiermit, dass die in Abschnitt 5.1.3 beschriebene lineare Druckänderung nicht auf Änderungen der Temperatur zurückzuführen ist, weil die relative Druckabnahme demgegenüber $6 \cdot 10^{-3} \%/h$ beträgt.

Zur Bestimmung der Proben temperatur während des jeweils selektierten Messabschnitts und ihrer Standardunsicherheit wurden die validierten Werte der Zellsensoren 2 (Zellkörper hinten links), 5 (Fensterflansch links) und 6 (Fensterflansch rechts) herangezogen (s. a. Abbildung 3-4). Ihre Berechnung erfolgte gemäß Gleichung (73) bzw. Gleichung (74). Die hiermit ermittelten Werte zeigt Tabelle 5-30. Die aufgelisteten Einzelbeiträge $u(T_K)$ und $\sigma(\mu_i(T_K))$ sind bei dieser Messreihe von ähnlicher Größenordnung, während $\mu(\sigma_i(T_K))$ erneut vernachlässigbar ist. Die Aufzeichnungen der Zellsensoren 1 (Temperierkörper) und 3 (Zellkörper hinten rechts) wurden bei der Berechnung vorsichtshalber nicht berücksichtigt, da beide Sensoren während der Vergleichsmessung einen merklichen Hysterese-Effekt zeigten (s. Abschnitt 5.3.1).

Tabelle 5-30. Proben temperaturen und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe III. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.

p_N	T	$U(T)$		$U(T_K)$		$2\mu(\sigma_i(T_K))$		$2\sigma(\mu_i(T_K))$	
hPa	K	K	%	K	%	K	%	K	%
204	296,05	0,24	0,08	0,17	0,06	0,002	0,001	0,16	0,05
306	296,04	0,24	0,08	0,17	0,06	0,002	0,001	0,16	0,05
506	296,03	0,23	0,08	0,17	0,06	0,004	0,001	0,14	0,05
723	296,04	0,23	0,08	0,17	0,06	0,002	0,001	0,16	0,05
903	296,02	0,22	0,07	0,17	0,06	0,005	0,002	0,14	0,05
1105	296,02	0,22	0,07	0,17	0,06	0,004	0,001	0,14	0,05
1296	296,03	0,23	0,08	0,17	0,06	0,001	0,000	0,15	0,05

Die erweiterten Unsicherheiten aller in dieser Arbeit bestimmten Proben temperaturen betragen somit 0,07 bis 0,09 %. Hiermit konnten, wie schon beim Probendruck, auch bei der Proben temperatur die im Vorfeld gestellten Anforderungen (s. Abschnitt 3.1) nicht nur in Bezug auf einen einzelnen metrologisch rückgeführten bzw. korrigierten Temperaturwert, sondern auch in Bezug auf die Bestimmung der Proben temperatur während des selektierten Abschnitts der FTIR-Messung erfüllt werden. Dieser Umstand unterstreicht die ausgezeichnete zeitliche Temperaturstabilität ebenso wie die räumliche Temperaturhomogenität der beiden verwendeten Messzellen. Inwieweit die bei allen Messreihen verzeichnete Temperaturinhomogenität hauptsächlich durch einen Gradienten entlang der Zelle oder zum Teil auch durch eine mögliche Langzeitdrift oder einen Hysterese-Effekt, welches z. B. zwischen White-Zellen-Sensor 2 und 3 im Rahmen der Vergleichsmessung der Zellsensoren auftrat (s. Abschnitt 5.3.1), bei einem einzelnen oder allen Temperatursensoren verursacht wurde, lässt sich an dieser Stelle nicht quantifizieren, da noch keine Studien zur Langzeitpräzision der verwendeten

Sensoren in Form von mehreren Kalibrierungen vorlagen. Dennoch wurden alle beobachteten Differenzen im Rahmen des beschriebenen Unsicherheitsbudgets erfasst. Um Messabweichungen bei absoluten Temperaturwerten aufgrund der nicht untersuchten Langzeitpräzision zu vermeiden, wurden außerdem Aufzeichnungen von mehreren Sensoren zur Berechnung der Proben temperatur herangezogen. Eine Ausnahme ist Messreihe I, wo stattdessen die Grenzabweichung aus der DIN EN 60751 [258] im Unsicherheitsbudget berücksichtigt wurde (s. Abschnitt 5.3.2).

5.4. Prozessieren der Spektren

Die Verarbeitungsschritte vom aufgezeichneten Interferogramm bis zum Intensitätsspektrum wurden von der OPUS-Software [240] automatisiert durchgeführt. Im Anschluss an die Interferogrammaufzeichnung wurde hierbei die Phasenkorrektur unter Anwendung des Mertz-Algorithmus [278] durchgeführt. Um den Einfluss der Instrumentenfunktion bei der späteren Datenauswertung gemäß etablierter Standards modellieren zu können (s. Kapitel 6), wurde beim Prozessieren der Interferogramme die Boxcar-Apodisation benutzt. Bei der anschließenden Fourier-Transformation wurde ein Zerofilling-Faktor von 2 angewendet.

Jedes Intensitätsspektrum wurde aus der arithmetischen Mittelung von insgesamt 10 Interferogrammen erhalten. Die Messdauer eines einzelnen Intensitätsspektrums entsprach somit etwas mehr als 30 min. Als Wellenlängenreferenz bei der Generierung der Intensitätsspektren diente die im System eingetragene Emissionswellenlänge des verbauten HeNe-Lasers (s. Abschnitt 3.2). Die so berechneten Proben- und Hintergrundspektren wurden hiernach jeweils arithmetisch gemittelt, nachdem jedes von ihnen aus Gründen der Qualitätssicherung visuell begutachtet worden war. Im Einklang mit der Datenauswahl bei der Auswertung des Probendrucks und der Proben temperatur (s. Abschnitt 5.1.3 bzw. 5.3.3) wurden nur die Probenspektren prozessiert, welche im Verlauf des selektierten Messabschnitts der Dauer $t_{M,S}$ aufgezeichnet wurden. Abbildung 5-32 und Abbildung 5-33 zeigen beispielhaft ein Hintergrundspektrum aus Messreihe II, aufgenommen mit der Zelllänge von 3 m, respektive das dazugehörige Probenspektrum bei 1 hPa im Bereich von 4300-4500 cm^{-1} – alle übrigen Einkanalspektren befinden sich im Anhang in Abbildung E - 1 bis Abbildung E - 20. Anhand von Abbildung 5-32 wird besonders gut ersichtlich, dass der gemessene Hintergrund im Spektralbereich der untersuchten 00⁰2-00⁰0-Bande des ¹⁴N₂¹⁶O-Isotopologs von etwa 4322 cm^{-1} bis 4443 cm^{-1} frei von störender Absorption seitens atmosphärischem CO₂ und H₂O ist. Das gleiche trifft auch auf alle übrigen in dieser Arbeit gemessenen FTIR-Spektren zu.

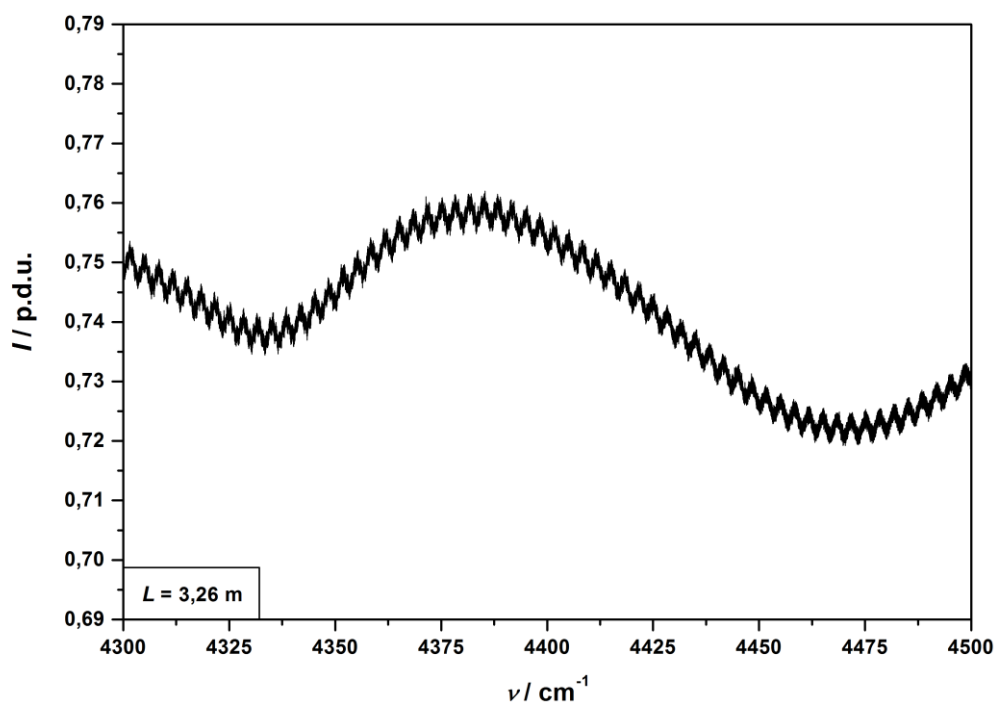


Abbildung 5-32. Hintergrundspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 3 m im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

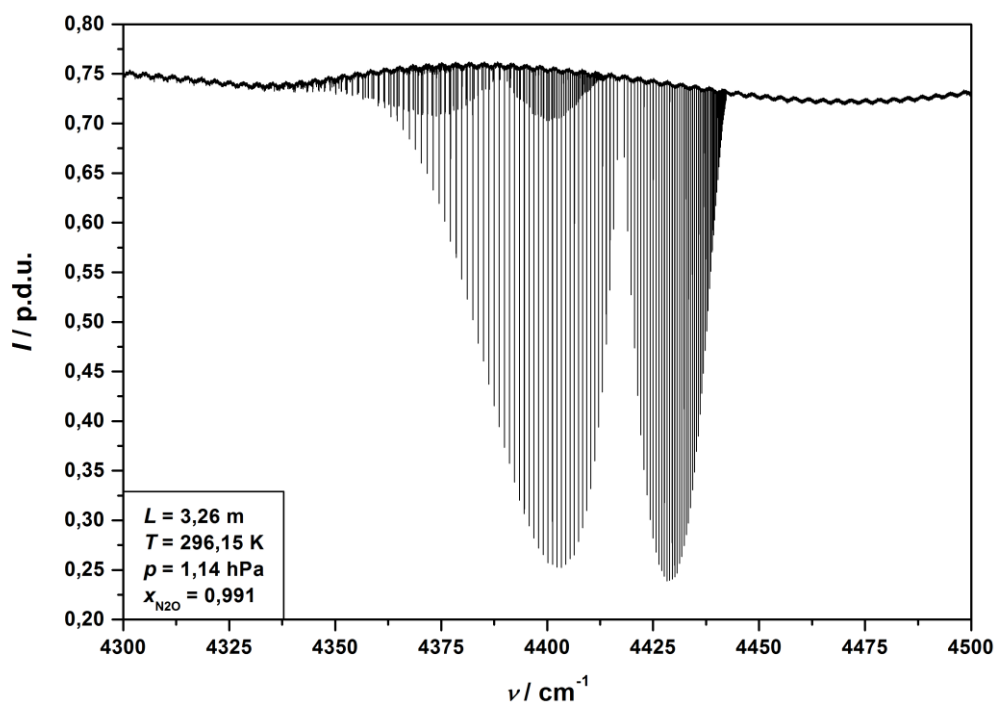


Abbildung 5-33. N_2O -Probenspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 3 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

Die finalen Transmissions- bzw. Absorbanzspektren wurden schließlich gemäß Gleichung (10) bzw. (11) aus Abschnitt 2.2.1 berechnet (s.a. Abbildung 5-34 und Abbildung 5-35).

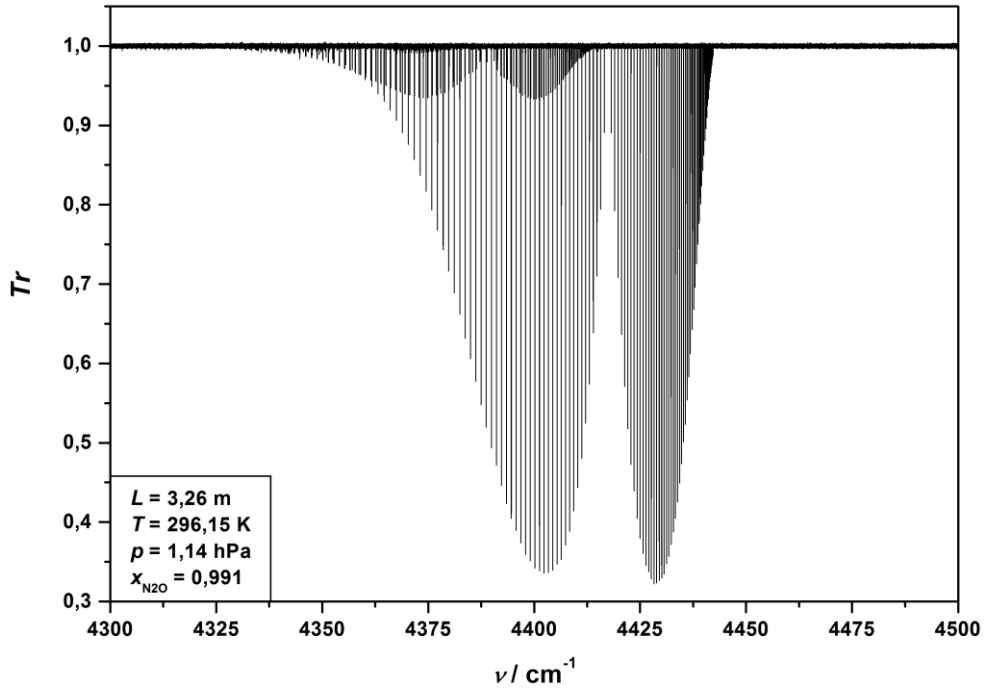


Abbildung 5-34. N_2O -Transmissionsspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 3 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

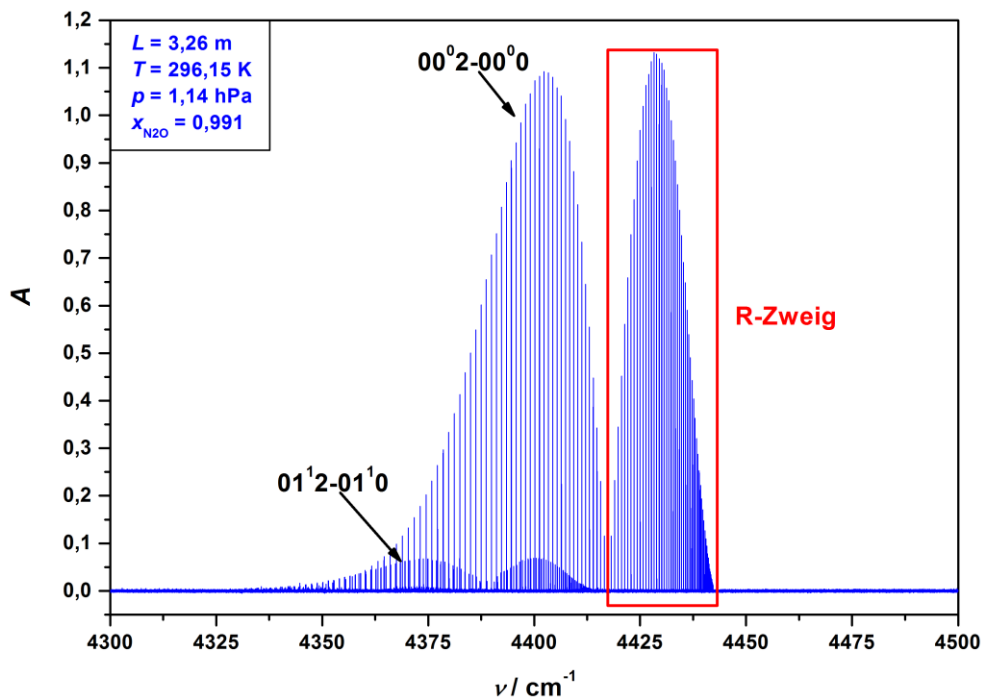


Abbildung 5-35. N_2O -Absorbanzspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 3 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

Ein Überblick über die Gesamtzahl aller gemessenen und für die nachfolgende Analyse ausgewählten Spektren $N_{S,G}$ bzw. $N_{S,S}$ und die dazugehörige selektierte Messdauer $t_{M,S}$ ist in Tabelle 5-31 gegeben.

Tabelle 5-31. Überblick über die Anzahl der analysierten Intensitätsspektren aus Messreihe I bis III. Die Hintergrundmessungen sind mit „H“ abgekürzt. Falls es zur weiteren Unterscheidung notwendig ist, ist hinter der Abkürzung die dazugehörige nominelle Zelllänge angegeben.

Messreihe I				Messreihe II				Messreihe III			
p_N hPa	$N_{s,G}$ 1	$N_{s,s}$ 1	$t_{M,s}$ h	L_N m	$N_{s,G}$ 1	$N_{s,s}$ 1	$t_{M,s}$ h	p_N hPa	$N_{s,G}$ 1	$N_{s,s}$ 1	$t_{M,s}$ h
53	16	12	6	3	24	12	6	204	12	7	3,5
112	16	12	6	H 3	18	18	9	306	32	16	8
206	16	12	6	6	24	12	6	506	24	16	8
408	16	12	6	H 6	18	18	9	723	56	16	8
515	16	12	6	9	24	12	6	903	24	16	8
800	16	12	6	H 9	18	18	9	1105	40	16	8
1019	16	12	6	-	-	-	-	1296	80	16	8
H	120	120	60	-	-	-	-	H	156	156	78

Am Hintergrundspektrum ist auch dessen Schwingungsmodulation, auch Channeling [279,280] genannt, in Form von „Fringes“ besonders gut zu erkennen. Diese resultiert aus der Retroreflexion des Lichtstrahls an dem eingesetzten optischen Bandpassfilter, der Lichtquelle sowie dem Strahlteiler und ist somit bei allen gemessenen Einkanalspektren zu beobachten. Je nachdem, inwieweit sich die Intensität des Hintergrunds zwischen Proben- und Hintergrundmessung aufgrund von zeitlichen Emissionsschwankungen der verwendeten Lichtquelle, Transmissions- und Reflexionsschwankungen der optischen Komponenten (Strahlteiler, Spiegel, Bandpassfilter) sowie Schwankungen im Ansprechverhalten des Detektors veränderte, mittelte sich die angesprochene Schwingungsmodulation bei der Berechnung der Transmissions- bzw. Absorbanzspektren unterschiedlich gut heraus. In Abbildung 5-34 und Abbildung 5-35 ist das zu den oben gezeigten Einkanalspektren dazugehörige Transmissions- bzw. Absorbanzspektrum gezeigt. Darin sind die in dieser Arbeit untersuchte Absorptionsbande und ihr Bandenkopf mit der hohen Liniendichte oberhalb 4440 cm^{-1} zu sehen.

6. Spektrale Linienparameter für N₂O

In diesem Kapitel werden die spektralen Linienparameter für die vermessene TCCON-Bande von N₂O präsentiert. Es wird im Einzelnen gezeigt, wie die prozessierten FTIR-Spektren mithilfe der in Kapitel 5 gewonnenen rückgeführten bzw. korrigierten Zustandsdaten modelliert und wie aus diesen Ergebnissen anschließend die einzelnen Parameter, so wie es im Rahmen der strategischen Planung in Abschnitt 4.1.3 erläutert worden ist, bestimmt wurden. In den ersten beiden Abschnitten wird die Ermittlung der Eigenverbreiterungs- und der Eigenverschiebungskoeffizienten detailliert beschrieben. Im dritten Abschnitt folgt die Bestimmung der Linienstärken, in den darauffolgenden Abschnitten die der Luftverbreiterungs- und der Luftverschiebungskoeffizienten. Zum Schluss werden die Vakuumpositionen aus allen drei durchgeführten FTIR-Messreihen miteinander verglichen und Rückschlüsse auf die zeitliche Stabilität der Wellenzahlachse des FTIR-Spektrometers sowie ihre Linearität gezogen. Zum Ende eines jeden Abschnitts werden die Linienparameter jeweils mit Literaturdaten verglichen.

6.1. Eigenverbreiterungskoeffizienten

6.1.1. Modellierung der gemessenen Spektren

Zur Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten wurden die Absorbanzspektren aus Messreihe I innerhalb der Fit-Software Fityk [281] mithilfe des Voigt-Linienprofils modelliert. Die Zuverlässigkeit und Richtigkeit der Berechnungen der hier verwendeten Fit-Software bei der Durchführung von nichtlinearen Regressionen war anhand von unterschiedlichen, metrologisch validierten Datensätzen des National Institute of Standards and Technology (NIST) bereits getestet worden [282]. Im Verlauf der Fit-Prozedur wurde jedes gemessene Spektrum durch ein synthetisches Spektrum, das sich aus der Überlagerung vieler einzelner, simulierter Voigt-Linienprofile zusammensetzt, nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus [283,284] angenähert. Demnach wurden die synthetischen Linien im Rahmen eines Multilinen-Fits durch Variation ihrer freien Voigt-Profil-Parameter Linienfläche $A_L(T, p)$, Linienposition $\nu_0(T, p)$ und Lorentz-Breite $\Gamma_L(T, p)$ an die gemessene Absorptionsstruktur angepasst. Die Modellierung wurde für die Rotationsschwingungsübergänge P43 bis R49 der 00⁰2-00⁰0-Bande im Fit-Fenster von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹ durchgeführt. Die Standardunsicherheit der gefitteten Parameter wurde gemäß ihrer metrologischen Definition aus der Kovarianzmatrix abgeschätzt [233,285]. Die Bestimmung der Startwerte für die Linienflächen erfolgte nach Umstellung von Gleichung (15) aus Abschnitt 2.2.2 unter Benutzung der in der HITRAN-Datenbank [143] gelisteten Linienstärken, der optischen Zelllänge der Kupferzelle von $L = 0,21$ m (s. Abschnitt 3.3), den in Tabelle 5-11 bzw. in Tabelle 5-28 aufgelisteten Probendrucke p und Probertemperaturen T , der sehr guten Näherung für

den Stoffmengenanteil von $x_{\text{N}_2\text{O}} = 1 \text{ mol/mol}$ (vgl. Tabelle 5-15) und $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ [274]. Als Startwerte für die Linienpositionen wurden die in HITRAN gelisteten Vakuumpositionen gewählt. Die Startwerte für die Lorentz-Breiten wurden mithilfe der Probedrücke p und der Annahme eines konstanten Eigenverbreiterungskoeffizienten von $0,071 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ – eine durchaus plausible erste Näherung – nach Umstellung von Gleichung (21) aus Abschnitt 2.2.3 abgeschätzt.

Um den Einfluss der übrigen, im ausgewählten Fit-Fenster beobachteten Übergänge auf die Profilstruktur der modellierten Linien zu berücksichtigen, wurden diese auf Basis der in HITRAN [143] hinterlegten Vakuumpositionen, Linienstärken und Eigenverbreiterungskoeffizienten simuliert. Die extrahierten Vakuumpositionen wurden hierbei über einen Skalierungsfaktor an die Linienpositionen im gemessenen Spektrum angepasst. Die Linienflächen der etwas stärkeren Übergänge unter den simulierten Linien wurden ebenfalls skaliert. Zur Vereinfachung der Berechnung von Linienfläche und Lorentz-Breite wurde von der Referenztemperatur von 296 K und einem N₂O-Stoffmengenanteil von 1 mol/mol ausgegangen. Im Hinblick auf die bestimmten Probestemperaturen und Stoffmengenanteile ist dies eine gerechtfertigte Näherung, da sich die relativen Abweichungen davon gerade mal auf 0,016 % (0,046 K) bzw. 0,012 % ($1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$) und weniger belaufen. Zudem sind die simulierten Linien relativ schwache Übergänge und tragen somit nur in geringem Maße zur Gesamtabsorption bei. So sind ihre in HITRAN [143] gelisteten Linienstärken mindestens um das 100-fache kleiner als die Linienstärken von modellierten Übergängen in ihrer Umgebung. Zu den simulierten Absorptionslinien zählen die Übergänge vom $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ 00⁰2-00⁰0-Bandenkopf R50 bis R71 und die Linien der übrigen Banden des Hauptisotopologs ebenso wie die Absorptionsstrukturen seitens der anderen Isotopologe (s. Abschnitt 2.1.4).

Die Doppler-Breiten $\gamma_D(T)$ aller im Rahmen der Modellierung berücksichtigten Linien wurden gemäß Gleichung (19) aus Abschnitt 2.2.3 mithilfe der bestimmten Probestemperatur und der angepassten Linienposition sowie mit $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ [274], $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ [274] und m als Molekülmasse des Isotopologs (atomare Masseneinheit $u_A = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ [274] multipliziert mit der Summe der Einzelmassen der Isotope [286]) berechnet.

Um zu berücksichtigen, dass eine von Null abweichende Basislinie in den analysierten Absorbanzspektren vorliegt (s. Abschnitt 5.4), wurde der Untergrund im gesamten Fit-Fenster durch eine einzelne lineare Basislinie modelliert. Die weite Ausdehnung des Fit-Fensters von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} hatte, vor allem bei höheren Probedrücken, den Vorteil einer wesentlich höheren Anzahl an Stützstellen, da die Liniendichte an den beiden Rändern des gewählten Fensters geringer ist als in dessen Mitte und die Übergänge dort zudem verhältnismäßig schwach sind. Die durchgeführten Modellierungen werden in Abbildung 6-1 für den Bereich des R-Zweigs der 00⁰2-00⁰0-Bande von $4417,5 \text{ cm}^{-1}$ bis $4442,5 \text{ cm}^{-1}$ präsentiert.

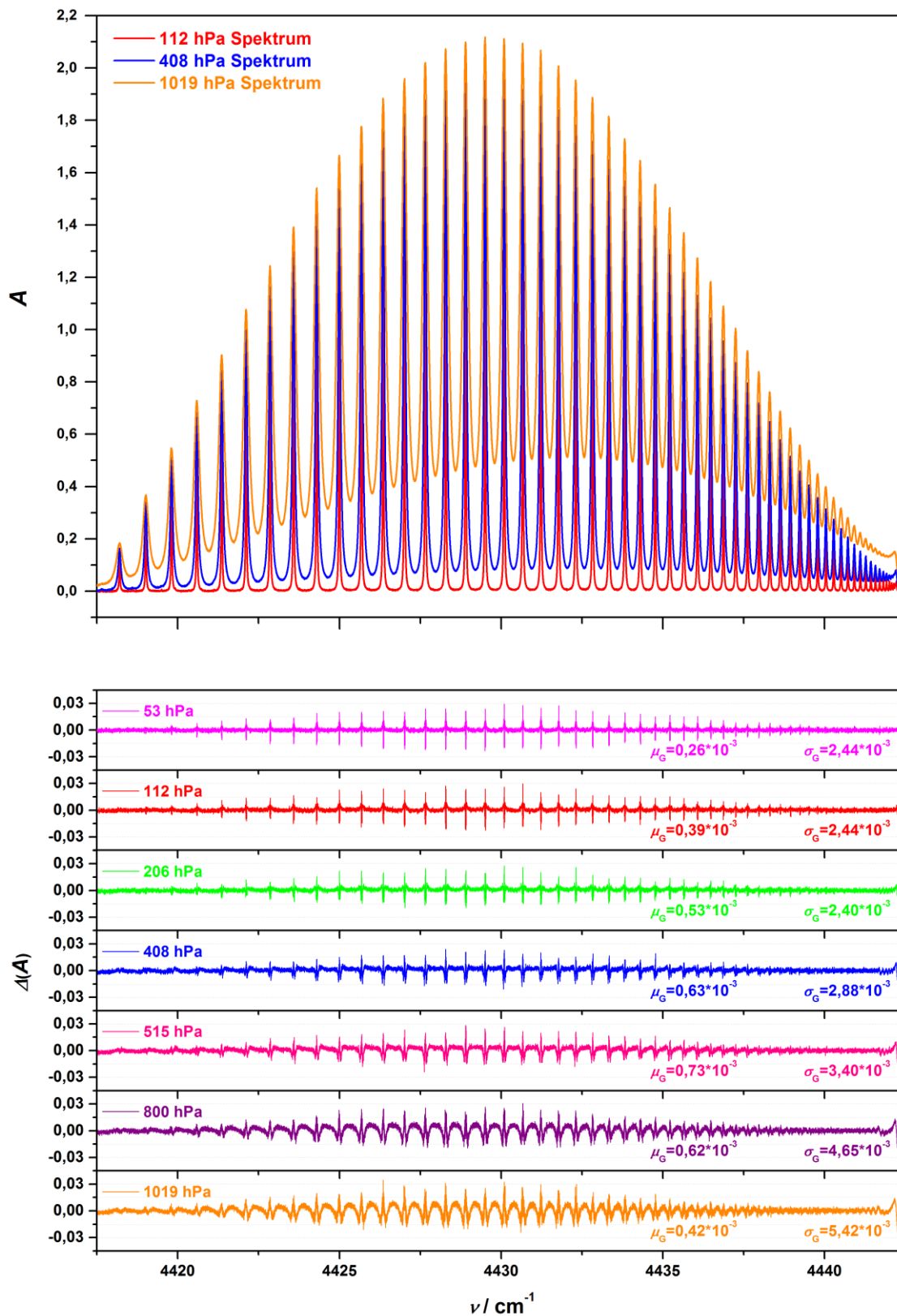


Abbildung 6-1. Überblick zur Fityk-Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 112 hPa, 408 hPa und 1019 hPa. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.

Im oberen Panel der Darstellung ist ein Auszug aus den gemessenen Absorbanzspektren A beispielhaft für Drücke von 112 hPa, 408 hPa und 1019 hPa wiedergegeben. In den unteren Panels sind die Fit-Residuen $\Delta(A)$, berechnet als Differenz zwischen Messung und Modell, zu allen Spektren aus Messreihe I dargestellt. Darin sind zu jedem Residuums jeweils dessen Mittelwert $\mu(\Delta(A))$ und die dazugehörige Standardabweichung $\sigma_G(\Delta(A))$ im gezeigten Bereich angegeben. Weitere Darstellungen befinden sich im Anhang (Abbildung F - 1 bis Abbildung F - 7). Die S/R-Verhältnisse (Quotient aus modelliertem Absorbanzmaximum A_M und lokaler Standardabweichung des Residuums $\sigma_L(\Delta(A))$ zwischen zwei Übergängen) der später analysierten Übergänge erstrecken sich über einen Bereich von etwa 128 für den schwächsten (R0 bei 53 hPa) bis 984 für den intensivsten unter ihnen (R16 bei 1019 hPa). Ihre gemessenen Absorbanzmaxima A_M liegen hierbei im Bereich zwischen 0,13 und 2,12.

Die Graphen zeigen, dass die erhaltenen Residuen bei nahezu allen Linien (R0-R40), welche im weiteren Verlauf analysiert wurden, um 1,5 % des jeweiligen Absorbanzmaximums und weniger betragen, d.h. die angepassten Linien weisen ein „Peak-to-peak“-Verhältnis (P/P, Quotient aus dem modellierten Absorbanzmaximum der Linie A_M und dem Maximum des lokalen Residuums $\Delta(A_M)$) von etwa 67 und mehr auf. Diese Beschreibung der Residuen trifft für alle hier gefitteten Drücke gleichermaßen zu. Nur bei den allerschwächsten unter den analysierten Übergängen sind aufgrund des endlichen Rauschpegels auch etwas geringere P/P-Werte anzutreffen. Auch der 00⁰2-00⁰0-Bandenkopf stellt eine Ausnahme hiervon dar, weil das Voigt-Linienmodell aufgrund der besonders hohen dort auftretenden Liniendichte zu dessen Beschreibung möglicherweise nicht mehr ausreicht und/oder die in HITRAN [143] hierfür hinterlegten Linienparameter zu ungenau sind. Da der Einfluss der mäßigen Modellierung der Bandenkopf-Übergänge auf direkt benachbarte, gefittete Linien nur schwer abzuschätzen ist, wurde konservativ ein „Sicherheitsabstand“ zu dessen Ausdehnungsbereich oberhalb von 4440 cm⁻¹ eingehalten und die weitergehende Analyse auch nur bis zur Linie R40 und nicht darüber hinaus fortgeführt. Im Folgenden wird deshalb fortwährend auf die Linien R0 bis R40 im Bereich von 4417,5 cm⁻¹ bis 4440 cm⁻¹ Bezug genommen.

Abbildung 6-2 vermittelt ein detailliertes Bild von den Kurvenanpassungen für drei repräsentativ ausgewählte Linienübergänge R24 bis R26. Das obere Panel zeigt hierzu gemessene Absorbanzspektren A beim Druck von 112, 408 und 1019 hPa. Anhand der dargestellten Spektren werden die mit steigendem Druck zunehmende Verbreiterung der Linien und die Verschiebung ihrer Zentren zu niedrigeren Wellenzahlen besonders gut ersichtlich. Neben den Linien sind das jeweilige S/R-Verhältnis (die lokale Standardabweichung des Residuums $\sigma_L(\Delta(A))$ wurde repräsentativ zwischen den Linien R25 und R26 bestimmt) und das jeweilige P/P-Verhältnis des Übergangs angegeben.

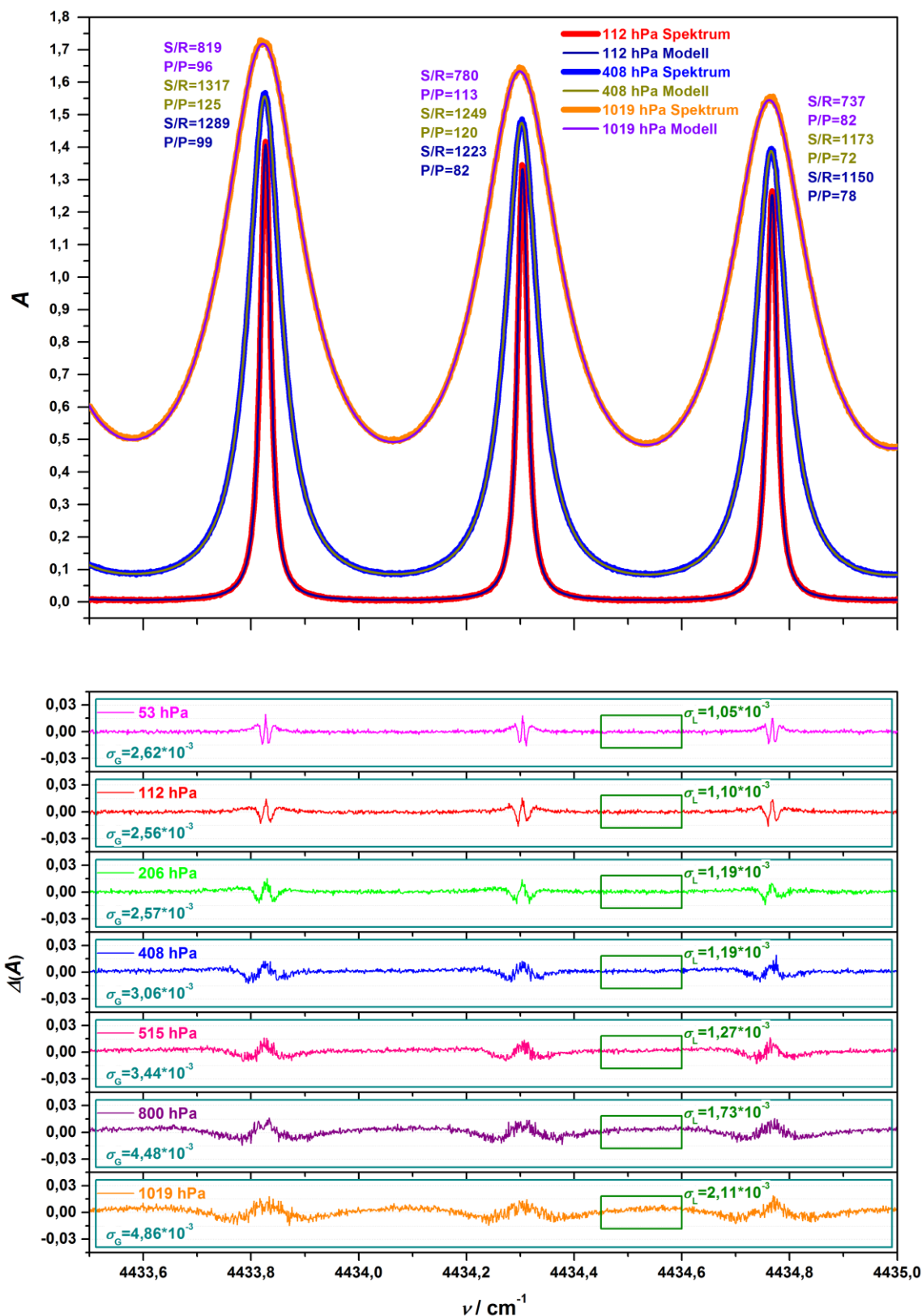


Abbildung 6-2. Detaillierter Blick auf die Fityk-Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich der Übergänge R24 bis R26. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 112 hPa, 408 hPa und 1019 hPa. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.

In den unteren Panels von Abbildung 6-2 sind die Residuen $\Delta(A)$ für alle gefitteten Druckstufen abgebildet. Ihre nähere Betrachtung zeigt eine W-förmige Struktur auf, welche typisch für Voigt-Profil-Modellierungen mit hohem (> 100) S/R-Verhältnis ist. Sie hat ihre Ursache in Stoßeffekten, welche zu einer leichten Erhöhung und gleichzeitigen Verschmälerung der Linienprofile gegenüber dem Voigt-Linienmodell führen. Hierzu zählen die Dicke-Schmälerung und gegebenenfalls auch die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Relaxationsraten (GdR), wie sie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben worden sind. Das Verhältnis Maximum zum Minimum innerhalb dieser Residualstruktur ist in erster Näherung unabhängig vom Druck der Probe und liegt überwiegend im Bereich zwischen etwa 1/1 und 1,5/1. Eine systematische Residualstruktur dieser Art wurde bei der Modellierung von Gasphasenspektren einer Reihe von Molekülen, wie z. B. H₂O in den Referenzen [287–290], beobachtet, darunter auch N₂O [230]. Unter den gegebenen Bedingungen dürfte die W-Struktur allerdings nahezu vollständig auf die GdR zurückzuführen sein. Denn dieses legen Messungen von Loos et al. [230] am N₂O-Luft-Gemisch bei 104 hPa bis 1000 hPa in der Fundamentalen der hier untersuchten Schwingungsmode im Bereich um 4,50 μm nahe, auch wenn die Übertragbarkeit ihrer Ergebnisse auf den vorliegenden Fall aufgrund der unterschiedlichen Stoßpartner der Absorbermoleküle (N₂O statt N₂ und O₂) sowie der anderen Spektralbande eingeschränkt sein könnte. Ihrer Studie zufolge resultiert aus der Anpassung keine W-Residualstruktur, wenn das Voigt-Linienmodell um die GdR erweitert wird, wohingegen die Modellierung der Spektren unter Berücksichtigung der Dicke-Schmälerung anstatt der GdR nicht zur Reduzierung der Fit-Residuen führt.

Ein näherer Blick auf die hier erhaltenen Residuen zeigt außerdem, dass ab der Druckstufe von 408 hPa, insbesondere bei den beiden höchsten Drücken von 800 und 1019 hPa, leichte asymmetrische Verzerrungen der Linienprofile auftreten. Die Asymmetrien sind besonders bei Übergängen mit niedriger und hoher Rotationsquantenzahl, d.h. bezogen auf den Ausgangszustand für etwa $J \leq 8$ (R0 bis R8) bzw. etwa $J \geq 24$ (R24 bis R40), zu beobachten. Sie sind spiegelbildlich zum Absorbanzmaximum des R-Zweigs angeordnet, welches als Hinweis darauf gewertet werden kann, dass sie nicht nur auf die oben abgeleitete GdR, sondern auch auf Linienkopplung zurückzuführen sind. Während sich die Asymmetrie bei der GdR dadurch ergibt, dass das gemessene Linienprofil eine Mittelung über die asymmetrische Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Teilchengeschwindigkeit darstellt und aufgrund der Zunahme des Stoßverschiebungskoeffizienten mit Rotationsquantenzahl eine spiegelbildliche Struktur innerhalb eines Absorptionszweiges somit nicht erwarten lässt, resultiert aus der Linienkopplung ein Intensitätstransfer von stärkeren zu schwächeren Übergängen [162] (s. Abschnitt 2.2.3). Demnach wird bei der Linienkopplung der Linienflügel, welcher den intensiveren Nachbarlinien zugewandt ist, angehoben, während sich der zu den schwächeren Nachbarlinien ausgerichtete Flügel im Vergleich zum Voigt-Profil senkt. Genau das ist anhand der Residuen in den gefitteten Spektren festzustellen: Der rechte Linienflügel der Übergänge mit niedrigem J ist angehoben, der linke dagegen abgesenkt. Bei den Übergängen mit hohem J , welche auf der anderen Seite des Zweig-

maximums liegen, ist es umgekehrt, weil sich die intensiveren bzw. schwächeren Nachbarlinien jeweils auf der anderen Seite des betrachteten Übergangs befinden. Zieht man die von Loos et al. [230] für den fundamentalen Schwingungsübergang bestimmten Parameter für Linienkopplung zu Rate, so bestätigt sich der gewonnene Eindruck insofern, als dass deren Betrag für Übergänge mit niedrigem bzw. hohem J am größten ist.

Ein weiterer Punkt, der für das Auftreten der beiden genannten Effekte spricht ist, dass die Profilveränderung sowohl durch die Linienkopplung als auch durch die GdR grundsätzlich mit steigendem Druck zunimmt. Dies lässt sich bei Betrachtung der erhaltenen Residuen bestätigen. Im Hinblick auf die beobachteten Effekte höherer Ordnung sei an dieser Stelle jedoch nochmal darauf verwiesen, dass das hier verwendete Voigt-Profil, trotz der Tatsache, dass es diese beiden Effekte nicht berücksichtigt, das Standard-Modell zur Auswertung von Fernerkundungsmessungen darstellt (s. Kapitel 1). Dieses wird mittelfristig gesehen höchstwahrscheinlich auch so bleiben, da anspruchsvollere Modelle zum einen ein sehr hohes S/R-Verhältnis erfordern, das bei Fernerkundungsmessungen so nicht immer erreicht werden kann, und auch einer hohen Spektralauflösung bedürfen, welche bei Fernerkundungsinstrumenten wesentlich geringer ausfällt als bei Laboruntersuchungen zu Linienparametern [291]. Gleichzeitig sollten sich unter geschickter Auslegung der Messplanung und Auswertungsstrategie, so wie diese in den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.3 erläutert worden sind, auch mit dem Voigt-Linienmodell für Fernerkundungsmessungen geeignete Referenzdaten generieren lassen.

Die aus den durchgeführten Modellierungen erhaltenen Lorentz-Breiten $\Gamma_L(T, p)$ und die dazugehörigen Standardunsicherheiten $u(\Gamma_L(T, p))$ sind im Einzelnen im Anhang in Tabelle G - 1 aufgelistet. Eine Zusammenfassung der Fit-Unsicherheiten zeigt Abbildung 6-3. Darin ist der Mittelwert $\mu(U(\Gamma_L))$ über die erweiterten relativen Unsicherheiten $U(\Gamma_L(T, p))$ aller 41 analysierten Übergänge R0 bis R40 und die Standardabweichung der Einzelwerte $\sigma(U(\Gamma_L))$ in Abhängigkeit vom Proben-
druck aufgetragen. Die Mittelwerte spannen einen Bereich von 0,20 % (408 hPa) bis 0,48 % (53 hPa) mit entsprechenden Standardabweichungen $\sigma(U(\Gamma_L))$ von 0,17 % bzw. 0,38 %. Die durchschnittliche erweiterte Unsicherheit aller gefitteten Lorentz-Breiten – der Mittelwert $\mu(\mu)$ über die in Abbildung 6-6 dargestellten Werte $\mu(U(\Gamma_L))$ – liegt bei 0,27 % mit einer Standardabweichung der Mittelwerte $\sigma(\mu)$ von 0,10 %. Die Mittelwerte $\mu(U(\Gamma_L))$ zeigen einen insgesamt erwarteten Verlauf: Die Zunahme der Lorentz-Breite, ebenso wie die Zunahme der Messpunkte pro Linie sowie die leichte Zunahme der Absorbanz mit steigendem Druck, bewirken eine Abnahme der Fit-Unsicherheit, wie dieses bereits im Rahmen der Strategiefindung in Abschnitt 4.1.1 dargelegt wurde. Dem wirkt die mit höherem Druck zunehmende Überlappung der Linien entgegen und führt ab einem bestimmten Wert schließlich wieder zu einer Zunahme der Fit-Unsicherheit. Der Verlauf der Mittelwerte zwischen 112 hPa und 1019 hPa fällt im gegebenen Fall verhältnismäßig flach aus, so dass viele der hier gefitteten Lorentz-Breiten fast über den gesamten vermessenen Druckbereich hinweg mit nahezu

minimaler Unsicherheit bestimmt werden konnten. Diese Tatsache unterstreicht die immense Bedeutung einer gut ausgelegten Messplanung.

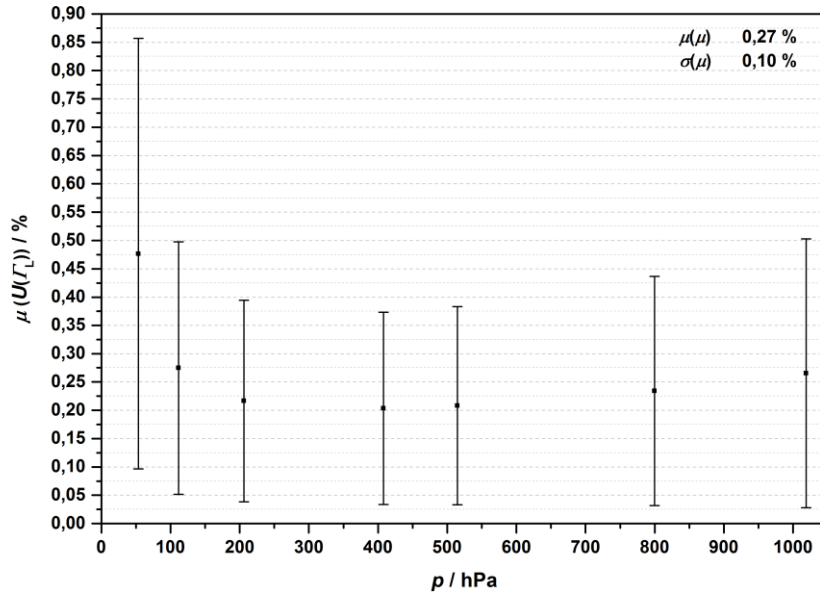


Abbildung 6-3. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Lorentz-Breiten aus den Fityk-Fits zu Messreihe I über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probedruck.

6.1.2. Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten

Für die Ermittlung der Eigenverbreiterungskoeffizienten $\gamma_{\text{N}_2\text{O}}$ bei der Referenztemperatur $T_0 = 296$ K wurden die in Abschnitt 6.1.1 angepassten Lorentz-Breiten $\Gamma_L(T, p)$ aus den Ergebnissen der Multilinen-Fits extrahiert. Eine Korrektur ihrer Werte, um Fremdverbreiterungsanteile durch andere Gase als N₂O war in Anbetracht der hohen N₂O-Reinheit (s. Abschnitt 4.2.1) nicht notwendig, zumal auch der Stoffmengenanteil der eingeströmten Atmosphärenluft durchweg unter 0,02 % (s. Tabelle 5-15) liegt. In Folge dessen konnten die N₂O-Proben in guter Näherung als rein betrachtet werden. Außerdem sind die Luftverbreiterungskoeffizienten laut HITRAN [143] auch von ähnlicher Größenordnung (ca. 80 %) wie die Eigenverbreiterungskoeffizienten, so dass die Änderung der Lorentz-Breite, welche durch die ermittelte Verunreinigung der Probe mit Raumluft verursacht wird, mit weniger als $4 \cdot 10^{-3}$ % unerheblich ist. Aus diesem Grunde konnte hier die Annahme $\Gamma_L(T, p) = \Gamma_{\text{N}_2\text{O}}(T, p)$ ohne jegliche Einschränkungen getroffen werden, d.h. die beobachtete Lorentz-Breite konnte vollständig der Linienverbreiterung durch Stöße mit anderen N₂O-Molekülen zugeschrieben werden.

Die extrahierten Lorentz-Breiten wurden als erstes von der jeweiligen Probertemperatur T aus Tabelle 5-28 auf die Referenztemperatur von $T_0 = 296$ K umgerechnet. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wurde hierbei das in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Potenz-Modell mit der Definition

des Stoßverbreiterungskoeffizienten herangezogen und Gleichung (21) entsprechend zu Gleichung (75) umgeformt.

$$\Gamma_L(T_0, p) = \Gamma_L(T, p) \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_S(\gamma_{N_2O})} \quad (75)$$

Für den Temperaturkoeffizienten der Eigenverbreiterung wurde, gemäß seiner Herleitung aus der kinetischen Gastheorie [162], ein linienunabhängiger Wert von $n_S(\gamma_{N_2O}) = 0,5$ verwendet. Weil dieser Parameter eine in der Fachliteratur noch verhältnismäßig wenig untersuchte Größe ist, wurde für dessen Standardunsicherheit konservativ ein Wert von 0,75 angenommen, um auch stark davon abweichendes Temperaturverhalten [162,168–170] zu berücksichtigen. Die Standardunsicherheit der umgerechneten Lorentz-Breite $U(\Gamma_L(T_0, p))$ wurde gemäß der Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzung bestimmt. Der zusätzliche Unsicherheitsbeitrag seitens der Temperaturumrechnung erhöhte die bisherige Standardunsicherheit im Mittel um einen relativen Anteil von 3,2 %.

Im Anschluss an die Umrechnung wurden die temperaturkonvertierten Lorentz-Breiten dazu benutzt, um die Eigenverbreiterungskoeffizienten der einzelnen Übergänge im Rahmen einer generalisierten linearen Regression (GLR), d.h. unter Berücksichtigung der Standardunsicherheiten der abhängigen wie auch der unabhängigen Variable, zu bestimmen. Die Durchführung der GLRs erfolgte in einer vom DFM erstellten und metrologisch validierten Excel-Auswertedatei [292]. Hierzu wurden die $\Gamma_L(T_0, p)$ auf Basis des linearen Zusammenhangs in Gleichung (76) in Abhängigkeit vom Proben-
druck p aus Tabelle 5-11 modelliert.

$$\Gamma_L(T_0, p) = \gamma_{N_2O}(T_0) \cdot p \quad (76)$$

Die angegebene Beziehung ergibt sich aus Gleichung (21) in Abschnitt 2.2.3 mit der Vereinfachung, dass der Partialdruck von N₂O hier in guter Näherung dem Probendruck entspricht ($p_{N_2O} = p$). Um später einen direkten Literaturvergleich zu ermöglichen, wurde die GLR gegen Probendrücke in atm – diese Druckeinheit wird im Zusammenhang mit Stoßparametern üblicherweise benutzt – durchgeführt. Die Steigung der resultierenden Regressionsgeraden entspricht hierbei dem Eigenverbreiterungskoeffizienten $\gamma_{N_2O}(T_0)$ des Übergangs. Der Ordinatenabschnitt liegt idealerweise bei null. Um aber Anhaltspunkte für das Ausmaß der Abweichungen vom idealen Verhalten, welche z. B. durch einen Offset beim verwendeten Drucksensor oder den Einfluss der Instrumentenfunktion wie auch des verwendeten Linienmodells verursacht werden können, zu erhalten, wurde der Achsenabschnitt bei den hier durchgeführten GLRs ebenfalls angepasst.

Im oberen Panel von Abbildung 6-4 werden die GLRs der Lorentz-Breite in Abhängigkeit vom Probendruck für neun repräsentative Übergänge, welche über den ganzen untersuchten Spektralbereich des R-Zweigs äquidistant verteilt sind, gezeigt. Im unteren Panel ist der Mittelwert $\mu(\Delta(\Gamma_L)/\Gamma_L)$ über

die relativen Residuen $\Delta(\Gamma_L)/\Gamma_L$ aller analysierten Übergänge R0 bis R40, berechnet nach ((Messung - Modell) / Messung), dargestellt. Alle einzelnen GLRs sowie die dazugehörigen Residuen sind dem Anhang (Abbildung H - 1 bis Abbildung H - 4) beigelegt. Die durchgeführten Modellierungen zeigen zufriedenstellende Ergebnisse: Eine Übereinstimmung der Regressionsgeraden mit den gemessenen Lorentz-Breiten innerhalb deren erweiterter Unsicherheit liegt in den meisten Fällen vor. Die mittleren relativen Abweichungen vom linearen Modell belaufen sich auf weniger als 0,23 %. Die etwas größere Streuung der Residuen bei 53 hPa ist höchstwahrscheinlich mit den erhöhten Fit-Unsicherheiten der Lorentz-Breiten bei dieser Druckstufe verbunden. Die etwas höhere mittlere Abweichung ab dem Druck von 408 hPa beruht vermutlich auf der bereits beschriebenen GdR sowie der Linienkopplung. Letztere könnten auch für die druckabhängige Krümmung des gezeigten Residualverlaufs verantwortlich sein. Die Achsenabschnitte der durchgeführten GLRs liegen im Mittel bei $2,16 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht etwa einem Zehntel der verwendeten Auflösung. Die entsprechende Standardabweichung der Werte liegt bei $0,61 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und reflektiert die relativ konstanten Modellierungsbedingungen.

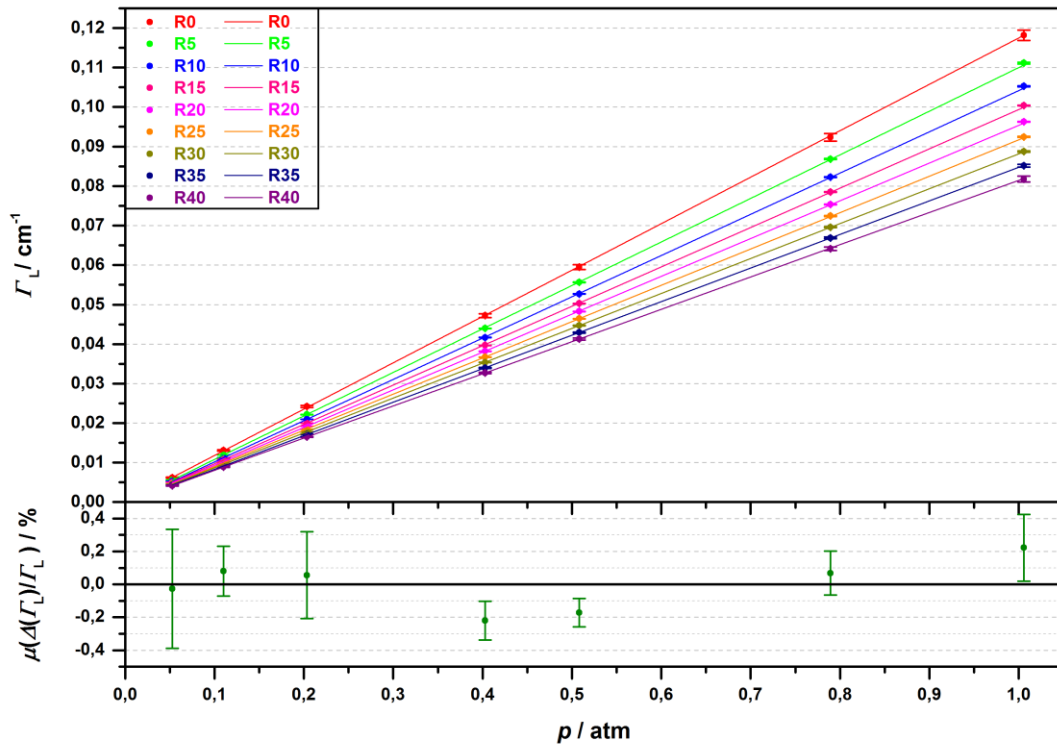


Abbildung 6-4. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Probendruck. Unteres Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung.

Um den quantitativen Einfluss der Instrumentenfunktion auf die angepassten Voigt-Profil-Parameter abzuschätzen, wurde diese zunächst mithilfe der hierfür etablierten Software LINEFIT 14.5 [238,293] bestimmt. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass die Ergebnisse von LINEFIT

bereits mit einer anderen Näherungsmethode erfolgreich verglichen worden waren [294]. Der angewandten Bestimmungsmethode liegt das Prinzip zugrunde, dass Spektrallinien nahe dem reinen Doppler-Regime verhältnismäßig schmal sind und durch die Instrumentenfunktion verursachte Verzerrungen des Linienprofils im Spektrum somit wesentlich stärker in Erscheinung treten als bei stoßverbreiterten Linien. Diese Tatsache kann dazu genutzt werden, die Instrumentenfunktion mithilfe eines gemessenen Niederdruckspektrums zu modellieren. Voraussetzung hierfür ist allerdings die Kenntnis der Linienparameter der betreffenden Linien sowie eine hinreichend genaue Beschreibung der Übergänge mithilfe des verwendeten Linienmodells.

Als geeignet erwies sich das im Rahmen von Messreihe II aufgenommene Niederdruckspektrum bei 3 m und 1 hPa. Bei dem vermessenen Druck, sollte das in LINEFIT verwendete Voigt-Profil eine zufriedenstellende Beschreibung der Absorptionslinien ermöglichen (s. Abschnitt 4.1.1). Folglich wurde unter Benutzung der Linienparameter aus HITRAN [143] sowie der berechneten Werte für p , T und $x_{\text{N}_2\text{O}}$ ein synthetisches Spektrum im Bereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} in LINEFIT generiert und durch Anpassung einer linearen Basislinie und des Stoffmengenanteils der Probe, wie auch der Verschiebung zwischen den in der Datenbank gelisteten und gemessenen Positionen entlang der Wellenzahlachse, an das gemessene Spektrum angeglichen. Die beiden letzten Punkte sind notwendig, um einen eventuellen Einfluss von nicht genau genug bestimmten Linienparametern und einer unzureichenden Kalibrierung der Wellenzahlachse auf die Bestimmung der Instrumentenfunktion zu minimieren.

Das Programm bestimmt anhand der Fit-Residuen die komplexwertige Modulationseffizienz an insgesamt 20 äquidistanten Punkten entlang des gesamten optischen Weglängenunterschieds im Interferogramm [238,293]. Hierbei findet eine Anpassung der Amplitude und des Phasenfehlers der Modulationseffizienz statt. Während erstere als Parameter zur Beschreibung der Breite der Instrumentenfunktion dient, beschreibt der Phasenfehler ihre Asymmetrie. Die resultierende Instrumentenfunktion wird dann aus dem Modulationseffizienz-Interferogramm bestimmt. Zwecks ihrer Flächennormierung im Frequenzraum ist die Amplitude der ermittelten Modulationseffizienz bei dem optischen Weglängenunterschied von Null auf den Wert Eins normiert. Die so bestimmte Instrumentenfunktion für das verwendete IFS 125HR ist in Abbildung 6-5 gezeigt. Die erhaltenen Werte für die Modulationseffizienz und den Phasenfehler entlang des gesamten optischen Weglängenunterschieds betragen 97,7 % bzw. 1,5 mrad.

Die ermittelte Instrumentenfunktion wurde verwendet, um für mehrere repräsentative Druckstufen dieser FTIR-Messreihe (53, 112, 206, 515 und 1019 hPa) angepasste Simulationsspektren mithilfe von HITRAN [143] und der berechneten Werte für p , T und $x_{\text{N}_2\text{O}}$ in LINEFIT zu generieren. Der Output bestand jeweils aus dem rein synthetischen Voigt-Spektrum selbst und seiner Faltung mit der bestimmten Instrumentenfunktion. Diese zwei Sätze von Spektren wurden anschließend mit dem gleichen Fit-Modell, wie in Abschnitt 6.1.1 verwendet, in Fityk modelliert und die Differenz von

angepassten Lorentz-Breiten aus dem gefalteten und dem rein synthetischen Spektrum berechnet. Die zusätzliche Verbreiterung durch die Instrumentenfunktion liegt im Bereich von 0,013 % für R0, die breiteste der analysierten Linien beim höchsten untersuchten Druck (1019 hPa), bis 1,4 % für R40, die schmalste unter ihnen beim niedrigsten untersuchten Druck (53 hPa).

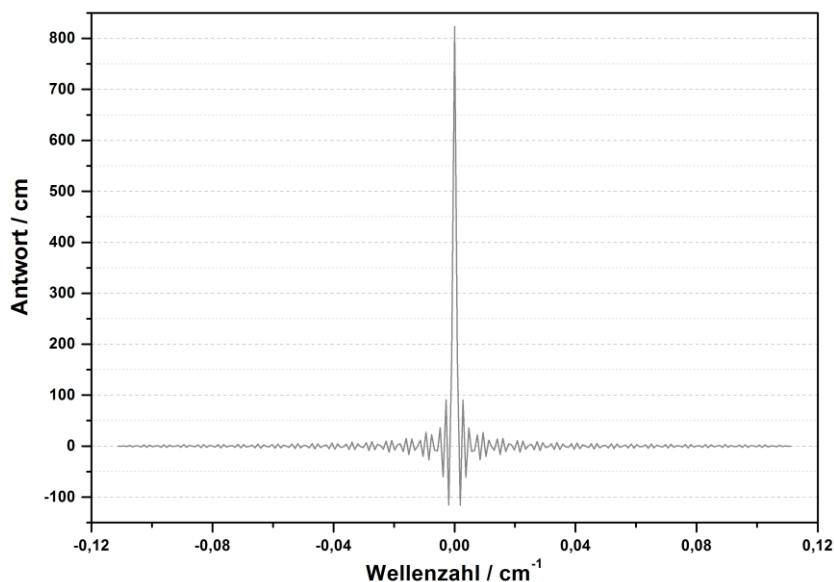


Abbildung 6-5. Mit der LINEFIT-Software [238,293] bestimmte Instrumentenfunktion des IFS 125 HR.

Diese erhaltenen Offsets wurden anschließend dazu benutzt, um zwei unterschiedliche Sätze von GLRs für die in Abbildung 6-4 repräsentativ ausgewählten Linien durchzuführen. Bei dem ersten Satz wurden die temperaturkorrigierten Lorentz-Breiten direkt übernommen, beim zweiten wurden diese um den jeweils berechneten Offset korrigiert. Die resultierenden Verbreiterungskoeffizienten wurden schließlich miteinander verglichen. Hierbei lieferten die offsetkorrigierten Lorentz-Breiten Verbreiterungskoeffizienten, die um weniger als 0,036 % größer ausfielen als jene ohne Korrektur. Die Schwankungsbreite des Differenzbetrags für die repräsentativen Übergänge ist mit einem Bereich von 0,030 bis 0,036 % ebenfalls verhältnismäßig gering.

Zur Berücksichtigung dieses systematischen Unterschieds wurde deshalb im Unsicherheitsbudget konservativ ein relativer Wert von 0,05 % als linienunabhängiger Beitrag mit der jeweiligen Standardunsicherheit der Eigenverschiebungskoeffizienten aus ihrer Bestimmung mittels der GLR zu ihrer finalen Standardunsicherheit quadratisch verrechnet. Der geringe Einfluss der Instrumentenfunktion auf die resultierenden Koeffizienten unterstreicht wie robust die GLR gegenüber leichten Schwankungen der Messwerte ist, solange die Lorentz-Breiten über einen ausreichend breiten Druckbereich analysiert werden.

6.1.3. Eigenverbreiterungskoeffizienten und Literaturvergleich

Die Eigenverbreiterungskoeffizienten $\gamma_{\text{N}_2\text{O}}$ wurden, wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, mittels generalisierter linearer Regression für die Referenztemperatur von 296 K bestimmt. Tabelle 6-1 zeigt die erhaltenen Koeffizienten einschließlich ihrer erweiterten Unsicherheiten $U(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$. Letztere liegen hierbei im Bereich zwischen 0,22 % (R15) und 0,60 % (R0). Der Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung betragen 0,26 % bzw. 0,08 %.

Die vorliegenden Ergebnisse stellen, nach bestem Wissen, die ersten hochauflösenden Messungen von Eigenverbreiterungskoeffizienten in der 00⁰2-00⁰0-Bande von ¹⁴N₂¹⁶O dar. Die bisher einzige Eigenverbreiterungsstudie in der 00⁰2-00⁰0-Bande waren niedrigaufgelöste (0,06 cm⁻¹) Messungen von Margolis [295] mit einer Standardabweichung der gemessenen Lorentz-Breiten von 7 % und einem Beitrag der Instrumentenfunktion von bis zu 20 %. Aufgrund ihrer vergleichsweise geringeren Aussagekraft wird diese Studie im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Zum Zwecke eines Vergleichs ist in Tabelle 6-1 deshalb das Interpolationsmodell von Toth [147], welches als Referenz für die Eigenverbreiterungskoeffizienten in der HITRAN-Datenbank [143] fungiert (s. Kapitel 1), aufgelistet. Darin sind die Koeffizienten aus dem Interpolationsmodell sowie die relativen Differenzen $\Delta(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$ zwischen der Vergleichsstudie und der vorliegenden Arbeit, berechnet nach $((\text{Literaturwert} - \text{Messung}) / \text{Messung})$, mit ihren erweiterten Unsicherheiten $U(\Delta(\gamma_{\text{N}_2\text{O}}))$ dargestellt. Letztere wurden gemäß Gaußscher Unsicherheitsfortpflanzung berechnet.

Die Verbreiterungskoeffizienten aus dem Interpolationsmodell von Toth wurden durch Mittelung von individuell gemessenen Koeffizienten – jeweils für gleiche Rotationsquantenzahlen – über unterschiedliche Schwingungsbanden im Spektralbereich von 1800 cm⁻¹ bis 2630 cm⁻¹ und anschließende Glättung über benachbarte Rotationsquantenzahlen bestimmt. In die Analyse flossen insgesamt 409 Linien des ¹⁴N₂¹⁶O-Isotopologs, gemessen bei 296 K und fünf unterschiedlichen Druckstufen zwischen 67 hPa und 672 hPa, ein.

Ein graphischer Vergleich der beiden Studien ist in Abbildung 6-6 gegeben. Im oberen Panel der Darstellung sind die Koeffizienten samt ihren erweiterten Unsicherheiten gegeneinander aufgetragen, im unteren Panel ist die Differenz zwischen den beiden Studien einschließlich ihrer erweiterten Unsicherheit dargestellt. Die Illustration oben zeigt eine Übereinstimmung für Übergänge mit der Rotationsquantenzahl des Ausgangszustands $J = 3$ (R3) bis $J = 40$ (R40) innerhalb der gegebenen erweiterten Unsicherheiten. Die vorliegende Konsistenz zwischen Ergebnissen, die mit unterschiedlichen Ansätzen erhalten wurden, unterstreicht zweierlei Aspekte: Zum einen die Qualität der hier gemessenen Eigenverbreiterungsdaten und zum zweiten die Gültigkeit des Interpolationsmodells [147] als erste Näherung für die genannten Übergänge, solange keine direkten Messungen in der Schwingungsbande verfügbar sind.

Allerdings sind zwischen den beiden Datensätzen auch signifikante Abweichungen von bis zu -8,19 % für die Rotationsquantenzahlen $J = 0$ bis $J = 2$, wo keine Übereinstimmung innerhalb der gegebenen Unsicherheiten mehr vorliegt, zu beobachten. Das S/R-Verhältnis der entsprechenden Übergänge zählt zu den niedrigsten unter den in dieser Studie analysierten Linien. So beträgt es beim schwächsten Übergang R0, je nach Druckstufe, etwa 120 bis 170. Trotzdem ist die Möglichkeit, dass die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Modellierung unzureichend war, eher auszuschließen, weil keine Ausreißer in den Fit-Residuen (s. Abbildung 6-1) festzustellen sind.

Tabelle 6-1. Vergleich der für 296 K bestimmten Eigenverbreiterungskoeffizienten mit den Literaturdaten von Toth [147].

J	$\gamma_{\text{N}_2\text{O}}$	$U(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$	$\gamma_{\text{N}_2\text{O}}$	$U(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$	$\Delta(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$	$U(\Delta(\gamma_{\text{N}_2\text{O}}))$
	Messung		Toth		(Toth - Messung) / Messung	
1	$10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%	$10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%	%	%
0	11,739	0,60	12,700	3	8,19	3,30
1	11,491	0,35	12,110	3	5,39	3,18
2	11,362	0,28	11,900	3	4,74	3,15
3	11,244	0,25	11,570	3	2,90	3,10
4	11,137	0,24	11,390	3	2,27	3,08
5	11,020	0,23	11,260	3	2,18	3,07
6	10,892	0,23	11,120	3	2,09	3,07
7	10,784	0,23	10,990	3	1,91	3,07
8	10,654	0,22	10,800	3	1,37	3,05
9	10,542	0,22	10,690	3	1,40	3,05
10	10,448	0,22	10,500	3	0,50	3,02
11	10,339	0,22	10,410	3	0,68	3,03
12	10,239	0,22	10,390	3	1,48	3,05
13	10,138	0,22	10,290	3	1,50	3,05
14	10,054	0,22	10,200	3	1,46	3,05
15	9,962	0,22	10,090	3	1,29	3,05
16	9,878	0,22	9,930	3	0,53	3,02
17	9,792	0,22	9,870	3	0,79	3,03
18	9,722	0,22	9,810	3	0,90	3,04
19	9,641	0,22	9,740	3	1,02	3,04
20	9,565	0,22	9,650	3	0,89	3,03
21	9,494	0,22	9,610	3	1,23	3,04
22	9,413	0,22	9,540	3	1,35	3,05
23	9,341	0,22	9,440	3	1,06	3,04
24	9,267	0,22	9,430	3	1,76	3,06
25	9,191	0,23	9,390	3	2,16	3,07
26	9,128	0,23	9,230	3	1,12	3,04
27	9,056	0,23	9,170	3	1,26	3,05
28	8,986	0,23	9,090	3	1,16	3,04
29	8,913	0,24	8,970	3	0,64	3,03
30	8,837	0,24	8,930	3	1,05	3,04
31	8,775	0,25	8,760	3	-0,17	3,01
32	8,689	0,25	8,650	3	-0,45	3,00
33	8,620	0,26	8,600	3	-0,24	3,00
34	8,555	0,27	8,630	3	0,88	3,04
35	8,494	0,29	8,510	3	0,18	3,02
36	8,427	0,30	8,450	3	0,27	3,02
37	8,355	0,33	8,320	3	-0,42	3,01
38	8,308	0,36	8,300	3	-0,10	3,02
39	8,264	0,39	8,250	3	-0,16	3,02
40	8,160	0,44	8,230	3	0,86	3,06

An dieser Stelle sei auf das Fehlen von detaillierter Information zur Güte der durchgeführten Fits in der Studie von Toth verwiesen. Laut Tabelle 2 aus Referenz [147] dienen beim Interpolationsmodell die Messungen an den Schwingungsbanden 11¹0(e)-00⁰0 und 04⁰0-00⁰0 als Quellen für die betrachteten Übergänge. Diese könnten ebenso unzureichend modelliert worden sein, zumal die Spektralaufösung von 0,011 cm⁻¹, die Toth in seiner Studie verwendete, um das 5,5-fache geringer ist als in der vorliegenden Arbeit. Folglich wäre die Unsicherheit seiner Eigenverschiebungskoeffizienten entsprechend höher einzuschätzen. Zur Unsicherheit der Eigenverbreiterungskoeffizienten ist bei Toth jedoch keine Information gegeben. Es wird lediglich die Angabe gemacht, dass die Standardabweichung der Differenzen zwischen direkt gemessenen Koeffizienten und den dazugehörigen Werten aus dem Interpolationsmodell bei 1,5 % liegt. Dieser Betrag wurde hier zum Zwecke des Datenvergleichs als Standardunsicherheit seiner Ergebnisse interpretiert, auch wenn es sich um eine sehr eingeschränkte Unsicherheitsangabe handelt.

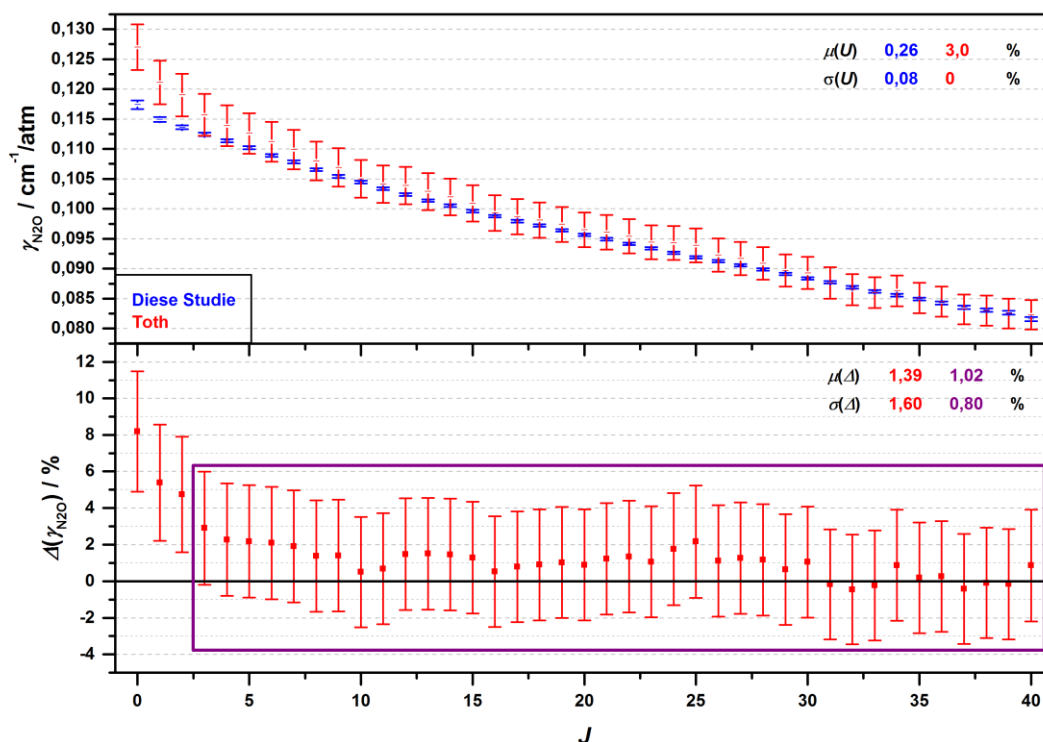


Abbildung 6-6. Vergleich der für 296 K bestimmten Eigenverbreiterungskoeffizienten mit den Literaturdaten von Toth [147]. Oberes Panel: Eigenverbreiterungskoeffizienten und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten.

Im Gegensatz dazu beinhalten die Unsicherheitsangaben in dieser Studie Beiträge seitens der Druck- und Temperaturmessung, der Näherung für den Temperaturexponenten der Eigenverbreiterung, der Modellierung der Lorentz-Breiten, der GLR wie auch seitens des Einflusses der Instrumentenfunktion des IFS 125HR. Die Unsicherheiten von Druck und Temperatur wurden außerdem gemäß den Richtlinien des GUM [155,156] ermittelt. In Anbetracht der erläuterten Überlegungen scheint es

deshalb durchaus möglich, dass das vorgestellte Interpolationsmodell bei niedrigen J aufgrund zu großer, nicht berücksichtigter Unsicherheitsbeiträge seine Gültigkeit verliert.

Eine alternative Erklärung für die relativ großen Abweichungen wäre, dass die Verbreiterungskoeffizienten der Übergänge, welche bei Toth als Referenz für die niedrigen J dienten, anhand von Spektren mit höherer Absorbanz als in der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden. In dem Fall ist dann der aktuelle Befund von Birk und Wagner [291] von Relevanz: Ihre Studie zeigt, dass die beim Vorliegen einer Verzerrung der Linienform durch Profileffekte höherer Ordnung auftretende Unterschätzung der Lorentz-Breite durch das Voigt-Linienmodell vom Absorbanzmaximum des Übergangs A_M abhängig ist. Das Ausmaß der Unterschätzung nimmt demnach mit abnehmendem A_M zu (s. a. Abschnitt 6.3.3). Folglich wäre es denkbar, dass genau dieser Unterschied im Ausmaß der Unterschätzung der Lorentz-Breiten die beobachtete Abweichung (oder zumindest ein Großteil davon) bei niedrigen J ausmacht. Eine Simulation der in Referenz [147] als Quelle angegebenen Banden mit HITRAN-Daten [143] scheint die Vermutung zu bestätigen. So liegen z. B. die Intensitätsmaxima der R0-Übergänge aus den Referenzbanden mit etwa 0,4 bis 0,45 oberhalb derer des R0-Übergangs in der hier untersuchten Bande von 0,13 bis 0,19.

Bei der Bestimmung der Verbreiterungskoeffizienten für höhere J müsste Toth seinen Ergebnissen nach Linien mit vorwiegend ähnlichen Absorbanzmaxima wie in der vorliegenden Arbeit analysiert haben, da dort wesentlich geringere Abweichungen zu verzeichnen sind. Letzteres lässt sich aufgrund der Anzahl an Referenzlinien, ebenso wie der Anzahl an vermessenen Druckstufen in seiner Studie nicht im Einzelnen überprüfen, da aufgrund starker Linienüberlappung nicht alle Druckstufen in seine Endergebnisse eingeflossen sind [147].

Wie im unteren Panel von Abbildung 6-6 dargestellt, beträgt die mittlere Differenz zwischen den beiden Studien 1,39 %, die respektive Standardabweichung 1,60 %. Betrachtet man nur die übereinstimmenden Übergänge ($J = 3$ bis $J = 40$), so sinken die Werte merklich auf 1,02 bzw. 0,80 %. Neben den Diskrepanzen für die niedrigsten J scheint deshalb auch generell ein Offset zwischen den beiden Studien vorzuliegen. Außer der zuletzt erläuterten Ursache kommen grundsätzlich mehrere Aspekte als Erklärung hierfür in Frage:

1. Verwendung eines ungeeigneten Linienmodells zur Beschreibung der Spektralübergänge
2. Inadäquate Anpassung der Basislinie bei der Modellierung der Spektren
3. Zusätzliche Verbreiterung der Lorentz-Breiten durch die Instrumentenfunktion
4. Ungenau quantifizierter Stoffmengenanteil, z. B. aufgrund von Leckage
5. Ungenaue Druckmessung und/oder nicht berücksichtigter Sensor-Offset
6. Ungenaue Temperaturmessung und/oder nicht berücksichtigter Sensor-Offset

Das Linienmodell kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden, da in beiden Studien das Voigt-Linienprofil zur Modellierung der Übergänge verwendet wurde und damit auch eine direkte Vergleichbarkeit zwischen ihnen gegeben ist.

Hinsichtlich des Basislinien-Fits in den unterschiedlichen vermessenen Banden werden bei Toth keine Details angegeben. Wie bereits angemerkt worden ist, fehlen Darstellungen zu Fit-Residuen, welche Rückschlüsse auf die Güte der durchgeführten Anpassungen geben würden. In dieser Studie hingegen wurde die Basislinie anhand eines extra hierfür ausgedehnten Fit-Fensters unter Berücksichtigung aller Übergänge mit Linienstärken [143] größer als $2,1 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^{-1}/(\text{Molekül} \cdot \text{cm}^{-2})$ modelliert. Die Güte der durchgeführten Anpassungen wird anhand der in Abschnitt 6.1.1 gezeigten Fit-Residuen ersichtlich.

In der Vergleichsstudie werden ebenso auch keine Aussagen zum quantitativen Einfluss der Instrumentenfunktion auf die resultierenden Linienparameter gemacht, obgleich die verwendete Auflösung von $0,011 \text{ cm}^{-1}$ um etwa den Faktor 5,5 geringer ist und in einer theoretisch 5,5-fach breiteren Instrumentenfunktion resultiert, so dass ihre Vernachlässigung zu systematischen Abweichungen der Ergebnisse führen kann. Dies ist umso wahrscheinlicher, wenn die Verbreiterungskoeffizienten nicht durch eine lineare Regression, bei der ein Lorentz-Breiten-Offset zumindest zum Teil eliminiert werden kann, sondern direkt aus gemessenen Lorentz-Breiten berechnet werden. Letzteres trifft auf die Vergleichsstudie zu. In der vorliegenden Arbeit hat die Analyse zur Beeinflussung der Koeffizienten durch die Instrumentenfunktion gezeigt, dass der Effekt unter den gewählten Bedingungen vernachlässigbar ist. Dies ist zum einen der hohen verwendeten Spektralauflösung des IFS 125HR, welche eine relativ schmale theoretische Breite der Instrumentenfunktion zur Folge hat, und zum anderen der präzisen Justierung des Strahlengangs durch Jens Brunzendorf, wodurch sich die Abweichungen der realen Instrumentenfunktion von der theoretischen in Grenzen halten, sowie der Bestimmungsmethode der Koeffizienten mittels der GLR zu verdanken.

Angaben zur Leckage des benutzten Zellsystems werden in der Vergleichsstudie nicht gemacht. Im Gegensatz hierzu, erfolgte die Ermittlung der Leckage hier anhand von rückgeführten Druckaufzeichnungen. Die Verunreinigungen durch die einströmende Atmosphärenluft sind so gering, dass sie vollständig vernachlässigt werden können. Selbst wenn die in etwa 5-fach höhere Leckage-Konstante $k_{L,R}$, wie sie zu Messreihe III für die Kupferzelle erhalten wurde, herangezogen wird, liegt der Anteil der Verunreinigung deutlich unter 0,1 % und bleibt somit im Hinblick auf die Lorentz-Breiten weiterhin insignifikant. Gegen die leakagebedingte Probenverunreinigung als Ursache spricht allerdings, dass die Werte bei Toth tendenziell höher ausfallen als in dieser Studie gemessen. Eine Verunreinigung durch eingeströmte Luft ließe aber aufgrund der Größenordnung der Luftverbreiterungskoeffizienten, wie sie in HITRAN [143] dokumentiert sind, eine etwas kleinere Lorentz-Breite und somit niedrigere Eigenverbreiterungskoeffizienten erwarten.

Beim Vergleich der Druck- und Temperaturmessung zwischen beiden Studien ist folgendes zu konstatieren: Den Angaben zufolge sind beide Zustandsgrößen in der Vergleichsstudie nicht metrologisch rückgeführt. Als relative Unsicherheit bei der Druckmessung gibt Toth einen Wert von 0,5 % an. Dieser basiere auf einer Kalibrierung gegen Standardmessgeräte, welches jedoch nicht weiter

spezifiziert wird. Die Temperatur wurde mit Widerstandsthermometern und einer abgeschätzten Unsicherheit von 0,5 K an der Zellwand gemessen. Eine Einordnung der angegebenen Unsicherheiten, ob es sich um Standardunsicherheit oder erweiterte Unsicherheit handelt, fehlt ebenfalls. Außerdem werden keine Aussagen bezüglich einer Kalibrierung der Temperatursensoren gemacht, so dass davon auszugehen ist, dass nicht kalibrierte Sensoren verwendet wurden. Das Fehlen jeglicher Kalibrierung erhöht jedoch die Wahrscheinlichkeit von falsch angenommener Temperatur erheblich und äußert sich dann in einer möglichen Abweichung der angepassten Lorentz-Breiten. So führt z. B. ein Temperaturfehler von 0,5 K zu einer Abweichung von 0,08 %, wenn das Potenz-Modell aus Gleichung (75) mit $n_S(\gamma_{\text{N}_2\text{O}}) = 0,5$ zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit verwendet wird. Da Toth die Verbreiterungskoeffizienten direkt aus den erhaltenen Lorentz-Breiten berechnete, reagieren diese auf Fehler in der Druckmessung aufgrund der umgekehrt proportionalen Abhängigkeit (s. Gleichung (21) in Abschnitt 2.2.3) deutlich empfindlicher als auf Temperaturfehler. Ein Fehler im Druck überträgt sich dann zu etwa gleichem relativen Anteil auf den resultierenden Verbreiterungskoeffizienten. Im Gegensatz zur Vergleichsstudie wurden der Druck und die Temperatur der Gasprobe in der vorliegenden Arbeit anhand von rückgeführten bzw. korrigierten Messwerten berechnet. Für beide Messgrößen wurde außerdem ein extensives Unsicherheitsbudget gemäß den Richtlinien des GUM [155,156] aufgestellt.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass mit der vorliegenden Studie, nach bestem Wissen, die ersten hochauflösenden Messungen von Eigenverbreiterungskoeffizienten in der 00⁰2-00⁰0-Bande von ¹⁴N₂¹⁶O präsentiert wurden. Der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit dem Interpolationsmodell von Toth [147] zeigt signifikante Abweichungen für die Übergänge R0 bis R2 und eine Übereinstimmung innerhalb der erweiterten Unsicherheiten für R3 bis R40. Letzteres bestätigt die Gültigkeit des Interpolationsmodells innerhalb der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten als eine erste Näherung für die betreffenden Rotationsquantenzahlen. Zwischen den übereinstimmenden Ergebnissen wurde ein Offset von durchschnittlich 1,02 % festgestellt. Eine bestimmte Erklärung hierfür lässt sich jedoch, vor allem aufgrund der spärlichen Information zur Güte der durchgeführten Fits ebenso wie zur Beeinflussung der Ergebnisse durch die Instrumentenverbreiterung sowie zu einzelnen Unsicherheitsbeiträgen in der Vergleichsstudie, nicht mit letzter Sicherheit angeben. In dem Zusammenhang ist jedoch besonders der in der Vergleichsstudie nicht berücksichtigte Einfluss der Instrumentenverbreiterung auf die bestimmten Lorentz-Breiten hervorzuheben. Eine potentiell ungenaue Druck- oder Temperaturmessung ist darin ebenso nicht völlig auszuschließen. Auch eine Kombination der eben genannten Ursachen erscheint denkbar.

Demgegenüber bietet die vorliegende Arbeit die Vorteile einer direkten wie auch simultanen Messung in der 00⁰2-00⁰0-Bande und einer um den Faktor 5,5 höheren verwendeten Spektralauflösung einschließlich einer robusten Bestimmungsmethode mittels der generalisierten linearen Regression über einen fast doppelt so großen atmosphärischen Druckbereich wie in der Vergleichsstudie. Weitere Verbesserungen der hier generierten Eigenverbreiterungskoeffizienten sind die metrologische

Rückführung des Drucks und der Vergleich der verwendeten Temperaturmesskette gegen eine kalibrierte Messkette. Diese beiden Punkte stellen hierbei die grundlegende Basis für eine zuverlässige und genaue Charakterisierung der Messbedingungen. In dem Zusammenhang ist auch das umfangreiche Unsicherheitsbudget der vorliegenden Ergebnisse mit Beiträgen seitens der Druck- und Temperaturmessung, der Fit-Unsicherheit der Lorentz-Breiten, des Einflusses der Instrumentenverbreiterung, des Temperaturkoeffizienten der Eigenverbreiterung und der durchgeführten generalisierten linearen Regression zu nennen, wobei die Unsicherheitsbeiträge von Druck und Temperatur gemäß den Richtlinien des GUM [155,156] ermittelt wurden. Im Hinblick auf die Unsicherheit ist hervorzuheben, dass die relative kombinierte Unsicherheit der hier bestimmten Eigenverbreiterungskoeffizienten dennoch um den Faktor 5 bis 14 geringer ausfällt als der für das Interpolationsmodell abgeleitete Wert.

6.2. Eigenverschiebungskoeffizienten

6.2.1. Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten

Die angepassten Linienpositionen $\nu_0(T, p)$ aus den Fits in Abschnitt 6.1.1, welche zusammen mit ihren Fit-Unsicherheiten im Anhang in Tabelle G - 2 aufgelistet sind, wurden dazu benutzt, um die Eigenverschiebungskoeffizienten $\delta_{\text{N}_2\text{O}}$ für $T_0 = 296 \text{ K}$ zu bestimmen. Einen Überblick über die erweiterten relativen Fit-Unsicherheiten der Parameter liefert Abbildung 6-7. Die Mittelwerte $\mu(U(\nu_0))$ decken einen Bereich von $3,51 \cdot 10^{-7} \%$ (53 hPa) bis $3,49 \cdot 10^{-6} \%$ (1019 hPa) mit dazugehörigen Standardabweichungen $\sigma(U(\nu_0))$ von $3,08 \cdot 10^{-7} \%$ bzw. $3,26 \cdot 10^{-6} \%$ ab. Die durchschnittliche erweiterte Unsicherheit $\mu(\mu)$ aller gefitteten Linienpositionen liegt bei $1,48 \cdot 10^{-6} \%$ mit einer Standardabweichung der einzelnen Mittelwerte $\sigma(\mu)$ von $1,18 \cdot 10^{-6} \%$. Die deutliche Zunahme von $\mu(U(\nu_0))$ mit dem Druck, ebenso wie die von $\sigma(U(\nu_0))$, entspricht den Erwartungen (s. Abschnitt 4.1.1).

Bei der Auswahl eines optimalen Bereiches für die Bestimmung von Verschiebungskoeffizienten ist die in Abschnitt 4.1.1 erläuterte Überlegung, dass dieser sowohl zu niedrigem, als auch zu höherem Druck beschränkt ist, zu berücksichtigen. Ferner spielt in dem Zusammenhang die Tatsache, dass die in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Fit-Residuen Hinweise auf Linienprofileffekte höherer Ordnung liefern, eine wichtige Rolle, weil beide beobachteten Effekte Asymmetrien im Linienprofil verursachen (s. Abschnitt 2.2.3) und die Bestimmung der Verschiebungskoeffizienten dadurch erschweren. Die Asymmetrien treten in etwa ab der Druckstufe von 408 hPa in den Fit-Residuen erkennbar auf. Ihr Ausmaß nimmt zum Druck von 800 und 1019 hPa hin zu. Demzufolge musste für die Analyse eine Balance aus einem ausreichend starkem Beitrag der Eigenverschiebung und möglichst geringer Fit-Unsicherheit ebenso wie der Vermeidung von Profil-Asymmetrie gefunden werden. Als optimal

erschien an dieser Stelle der Druckbereich von 53 hPa bis 515 hPa. Der Durchschnitt der erweiterten Unsicherheit $\mu(\mu)$ von gefitteten Linienpositionen beträgt in diesem Bereich $8,59 \cdot 10^{-7} \%$, die Standardabweichung der Mittelwerte $\sigma(\mu)$ liegt bei $5,32 \cdot 10^{-7} \%$.

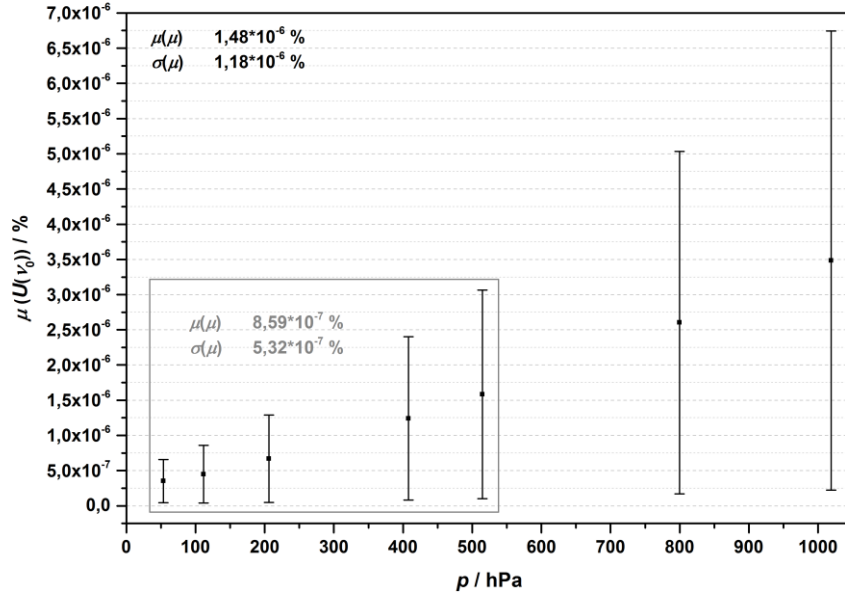


Abbildung 6-7. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Linienpositionen aus den Fityk-Fits zu Messreihe I über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probendruck.

Wie in Abschnitt 6.1.2 für den Fall der angepassten Lorentz-Breiten anhand der ermittelten Stoffmengenanteile bereits erläutert, konnte auch der gesamte Beitrag der registrierten Linienverschiebung vollständig Stößen mit anderen N₂O-Molekülen zugeschrieben ($\Delta_v(T, p) = \Delta_{v, N_2O}(T, p)$) werden. Hinsichtlich der Temperaturkonvertierung der extrahierten Linienpositionen auf 296 K war in diesem Fall jedoch zu beachten, dass die druckabhängigen Linienpositionen eine zusammengesetzte Größe aus dem Beitrag der Eigenverschiebung $\Delta_v(T, p)$ und der Vakuumposition der Linie $\nu_{0,V}$ sind. Eine Umrechnung erfordert ihre Korrektur um die Vakuumposition und setzt folglich deren Kenntnis voraus, weil es andernfalls zu einer Überschätzung der Unsicherheit aufgrund zu großer Empfindlichkeitskoeffizienten (partielle Ableitungen) kommt. Da die Vakuumposition im Vorfeld dieser Studie jedoch nicht eigens gemessen worden war und somit als unbekannte Größe in die vorliegende Analyse einging, konnte die Konvertierung an dieser Stelle nicht direkt durchgeführt werden. Diese Schwierigkeit wurde umgangen, indem Gleichung (22) aus Abschnitt 2.2.3 mit $\Delta_v(T, p) = \nu_0(T, p) - \nu_{0,V}$ zu Gleichung (77) umgeformt und demgemäß eine GLR der extrahierten Linienpositionen $\nu_0(T, p)$ in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Druck $p \cdot (T_0/T)^{n_S(\delta_{N_2O})}$ für jeden der analysierten Übergänge durchgeführt wurde.

$$\nu_0(T, p) = \delta_{N_2O}(T_0) \cdot p \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_S(\delta_{N_2O})} + \nu_{0,V} \quad (77)$$

Die Standardunsicherheit des letzteren wurde nach der Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzung berechnet. Der Wert für den Temperaturkoeffizienten der Eigenverschiebung $n_S(\delta_{N_2O})$ wurde, wie auch $n_S(\gamma_{N_2O})$ in Abschnitt 6.1.2, in Anlehnung an die kinetische Gastheorie [162] linienunabhängig zu 0,5 mit einer konservativ abgeschätzten Standardunsicherheit von 0,75 festgesetzt. Die Steigung der so ermittelten Geradengleichung entspricht dem Eigenverschiebungskoeffizienten, während ihr Ordinatenabschnitt die Vakuumposition der Linie darstellt.

Die durchgeführten Anpassungen sind in Abbildung 6-8 für repräsentative Linienübergänge illustriert. Das obere Panel zeigt die GLR der Linienposition in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Druck, das untere Panel die dazugehörigen mittleren relativen Residuen $\mu(\Delta(v_0)/\Delta_v)$, berechnet nach $((\text{Messung} - \text{Modell}) / \text{Messung})$ über alle analysierten Übergänge R0 bis R40.

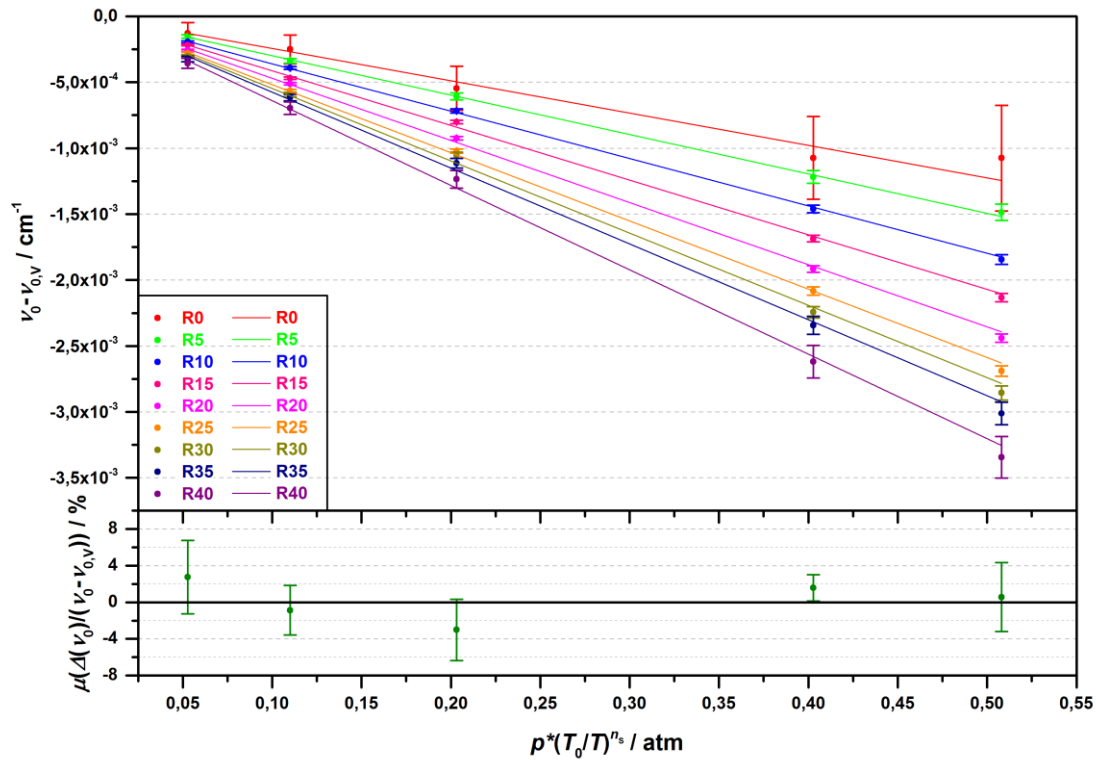


Abbildung 6-8. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Probendruck. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unterer Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen in Bezug auf vakuumpositionkorrigierte Linienpositionen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung.

Sämtliche GLRs und die dazugehörigen Residuen sind im Anhang (Abbildung H - 5 bis Abbildung H - 8) gezeigt. Das lineare Modell stimmt mit den Messpunkten in den meisten Fällen innerhalb deren erweiterter Unsicherheit überein. Die mittleren relativen Abweichungen in Bezug auf vakuumpositionkorrigierte Werte Δ_v liegen alle unter 3,1 %. Der druckabhängige Verlauf der gezeigten mittleren Residuen ist wahrscheinlich mit Linienprofileffekten höherer Ordnung verbunden.

Um ein quantitatives Maß dafür zu erhalten, wie stark die erhaltenen Eigenverschiebungskoeffizienten auf eine Variation des Druckbereiches reagieren und hiermit vor allem auch wie empfindlich diese gegenüber der druckabhängigen Asymmetrie der Linienprofile sind, wurden die GLRs auch für einen kleineren selektierten Druckbereich von 53 hPa bis 408 hPa durchgeführt und die Ergebnisse der beiden Analysen miteinander verglichen. Die Abweichungen der Koeffizienten aus der zweiten Analyse (53 hPa bis 408 hPa) gegenüber der ersten Prozedur (53 hPa bis 515 hPa), deren Mittelwert bei -0,6 % mit einer dazugehörigen Standardabweichung von 2,8 % liegt, wurden anschließend als Standardunsicherheitsbeitrag mit den Standardunsicherheiten aus der ersten Analyse zur finalen Standardunsicherheit der Eigenverschiebungskoeffizienten $u(\delta_{\text{N}_2\text{O}})$ quadratisch kombiniert.

Der Einfluss der Instrumentenfunktion wurde im Unsicherheitsbudget der Eigenverschiebungskoeffizienten ebenfalls berücksichtigt. Hierfür wurden die Linienpositionen aus den Fityk-Fits der beiden unterschiedlichen Sätze an Spektren aus Abschnitt 6.1.2 extrahiert und die Offsets der angepassten Linienpositionen aus dem gefalteten und dem rein synthetischen Spektrum berechnet. Diese spannen einen Wertebereich von $-0,54 \cdot 10^{-6} \%$ (R40, 53 hPa) bis $-2,23 \cdot 10^{-6} \%$ (R0, 515 hPa) relativ bzw. von $-2,40 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ bis $-9,84 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ absolut auf und indizieren somit eine Asymmetrie in der bestimmten Instrumentenfunktion des IFS 125HR.

Mithilfe der erhaltenen Offsets wurden dann im nächsten Schritt zwei Sätze von GLRs für repräsentativ ausgewählte Linien durchgeführt und ein Vergleich zwischen den Ergebnissen gezogen. Der relative Unterschied in resultierenden Eigenverschiebungskoeffizienten liegt zwischen 1,9 % (R40) und 7,4 % (R0) bzw. $-1,21 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ und $-1,71 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Die absolute Differenz wurde anschließend in Abhängigkeit von J mithilfe einer Exponentialfunktion modelliert, um den Einfluss der Instrumentenfunktion für jeden einzelnen Übergang separat abzuschätzen. Die hieraus erhaltenen Modellwerte wurden anschließend als Standardunsicherheitsbeitrag mit der Standardunsicherheit aus der ersten Analyse und dem Beitrag seitens der Variation des Druckbereiches kombiniert.

6.2.2. Eigenverschiebungskoeffizienten und Literaturvergleich

Die Ergebnisse der durchgeführten GLRs in Form von Eigenverschiebungskoeffizienten $\delta_{\text{N}_2\text{O}}$ und ihrer erweiterten Unsicherheiten $U(\delta_{\text{N}_2\text{O}})$ listet Tabelle 6-2 für die Referenztemperatur von 296 K auf. Die erweiterte Unsicherheit erstreckt sich über einen Bereich von 6,09 % (R32) bis 35,52 % (R0). Im Durchschnitt sind es 9,46 %, wobei die dazugehörige Standardabweichung bei 5,33 % liegt. In Tabelle 6-2 wird ein Literaturvergleich zum konstanten Wert aus der gleichen Studie von Toth [147], aus welcher auch das Interpolationsmodell für die Eigenverbreiterungskoeffizienten stammt, in Form der Koeffizienten, der relativen Differenzen $\Delta(\delta_{\text{N}_2\text{O}})$ sowie der dazugehörigen erweiterten

Unsicherheiten $U(\Delta(\delta_{\text{N}_2\text{O}}))$ gezogen. Die Differenz wurde hierbei nach ((Literaturwert - Messung) / Messung) berechnet. Die Unsicherheit hierzu folgt aus der Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzung.

Tabelle 6-2. Vergleich der für 296 K bestimmten Eigenverschiebungskoeffizienten mit den Literaturdaten von Toth [147].

J	$\delta_{\text{N}_2\text{O}}$	$U(\delta_{\text{N}_2\text{O}})$	$\delta_{\text{N}_2\text{O}}$	$U(\delta_{\text{N}_2\text{O}})$	$\Delta(\delta_{\text{N}_2\text{O}})$	$U(\Delta(\delta_{\text{N}_2\text{O}}))$
	Messung		Toth		(Messung - Toth) / Toth	
1	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%	%	%
0	-2,450	35,52	-1,500	80	-38,77	60,51
1	-2,278	23,10	-1,500	80	-34,16	57,52
2	-2,572	17,69	-1,500	80	-41,67	49,90
3	-2,778	14,82	-1,500	80	-46,00	45,67
4	-2,932	13,83	-1,500	80	-48,85	43,20
5	-2,988	12,05	-1,500	80	-49,80	41,93
6	-3,233	11,06	-1,500	80	-53,61	38,73
7	-3,278	10,29	-1,500	80	-54,24	38,02
8	-3,431	9,73	-1,500	80	-56,28	36,30
9	-3,444	9,65	-1,500	80	-56,44	36,16
10	-3,595	9,24	-1,500	80	-58,27	34,64
11	-3,720	8,88	-1,500	80	-59,67	33,46
12	-3,838	8,44	-1,500	80	-60,92	32,38
13	-3,968	8,32	-1,500	80	-62,19	31,37
14	-3,987	8,05	-1,500	80	-62,37	31,16
15	-4,141	7,98	-1,500	80	-63,78	30,06
16	-4,262	7,73	-1,500	80	-64,80	29,20
17	-4,350	7,99	-1,500	80	-65,52	28,72
18	-4,503	8,06	-1,500	80	-66,69	27,84
19	-4,608	7,13	-1,500	80	-67,45	27,00
20	-4,710	7,23	-1,500	80	-68,15	26,48
21	-4,827	6,86	-1,500	80	-68,92	25,79
22	-4,946	7,16	-1,500	80	-69,67	25,30
23	-4,977	7,06	-1,500	80	-69,86	25,13
24	-5,050	7,64	-1,500	80	-70,30	24,96
25	-5,173	6,86	-1,500	80	-71,00	24,19
26	-5,170	6,79	-1,500	80	-70,98	24,18
27	-5,228	6,91	-1,500	80	-71,31	23,97
28	-5,246	7,09	-1,500	80	-71,40	23,95
29	-5,428	7,68	-1,500	80	-72,36	23,41
30	-5,476	6,79	-1,500	80	-72,61	22,94
31	-5,606	6,78	-1,500	80	-73,25	22,45
32	-5,674	6,09	-1,500	80	-73,56	22,01
33	-5,659	6,47	-1,500	80	-73,49	22,17
34	-5,771	8,30	-1,500	80	-74,01	22,39
35	-5,750	7,23	-1,500	80	-73,91	22,08
36	-5,839	6,56	-1,500	80	-74,31	21,57
37	-5,974	7,36	-1,500	80	-74,89	21,39
38	-6,044	6,19	-1,500	80	-75,18	20,80
39	-6,266	8,38	-1,500	80	-76,06	20,90
40	-6,408	7,00	-1,500	80	-76,59	19,99

Die beiden Datensätze sind außerdem in Abbildung 6-9 in Form der Messwerte einschließlich ihrer erweiterten Unsicherheiten (oberes Panel) und ihrer relativen Differenzen sowie der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (unteres Panel) grafisch einander gegenübergestellt. Eine Übereinstimmung der Ergebnisse ist nur für $J = 0$ bis $J = 5$ gegeben. Für die übrigen Übergänge sind dagegen

erhebliche Differenzen von bis zu -76,59 % zu verzeichnen. Ihr Mittelwert liegt bei -65,23 %, die dazugehörige Standardabweichung bei 10,96 %.

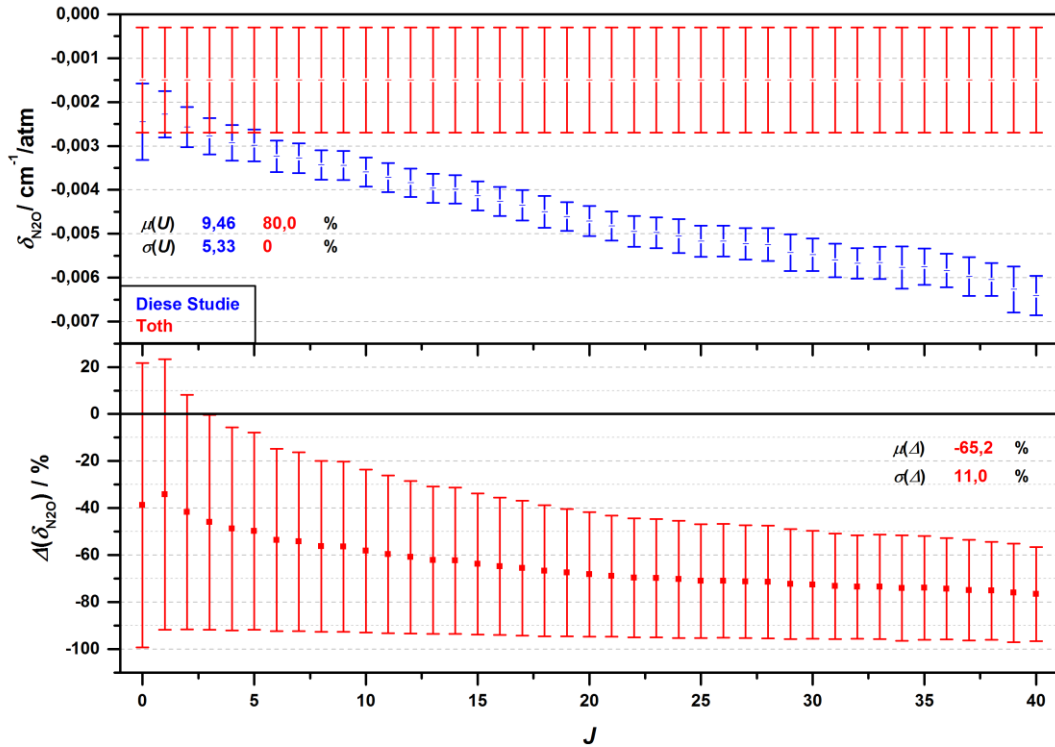


Abbildung 6-9. Vergleich der für 296 K bestimmten Eigenverschiebungskoeffizienten mit den Literaturdaten von Toth [147]. Oberes Panel: Eigenverschiebungskoeffizienten und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten.

In Anbetracht dessen stellt sich entsprechend die Frage, inwieweit die angegebenen Unsicherheiten einer realistischen Abschätzung entsprechen. So wie in der Vergleichsstudie Angaben zur Unsicherheit der Eigenverbreiterungskoeffizienten nahezu vollständig fehlen (s. Abschnitt 6.1.3), so werden zur angegebenen Unsicherheit des konstanten Eigenverschiebungskoeffizienten von $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ (40 % relativ) ebenfalls keine Details berichtet. Zum Zwecke des durchgeführten Vergleichs wurde der angegebene Wert hier deshalb als Standardunsicherheit interpretiert.

Im Gegensatz dazu ist das Unsicherheitsbudget in der vorliegenden Arbeit genau definiert und in seinen Einzelheiten erläutert. Es setzt sich zusammen aus Beiträgen seitens der Bestimmung des Drucks, der Temperatur, des Temperaturexponenten der Eigenverschiebung, des Fits der Linienpositionen und der durchgeführten GLR. Die Unsicherheitsbeiträge der beiden Zustandsgrößen wurden hierbei gemäß den Richtlinien des GUM [155,156] ermittelt. Überdies wurden auch die Auswirkungen der Druckbereichsauswahl sowie der Instrumentenfunktion auf die GLR-Ergebnisse quantitativ erfasst. Trotz dem fällt die relative kombinierte Unsicherheit der hier gemessenen Koeffizienten 2- bis 13-fach geringer aus als in der Vergleichsstudie.

Ein offensichtlicher Unterschied zwischen den Messergebnissen beider Studien ist, dass Toth [147] einen linienunabhängigen Wert für den Verschiebungskoeffizienten angibt, während die vorliegende Studie eine stark ausgeprägte Abhängigkeit vom Rotationszustand des Moleküls offenlegt. Laut den vorliegenden Messwerten erhöht sich der Beitrag der Linienverschiebung von R0 zu R40 jedoch um einen Faktor von 2,6. Eine klare Abhängigkeit von N₂O-Verschiebungskoeffizienten von J hatten auch Loos et al. [230] in ihrer Studie beobachtet. Auch wenn es sich in deren Fall um Luft als Stoßmatrix für die N₂O-Moleküle gehandelt hat, ist dieses als ein eindeutiger Hinweis zu werten, zumal es auch von der theoretischen Seite zu erwarten ist [162]. An dieser Stelle muss Toth allerdings zu Gute gehalten werden, dass er Hinweise auf eine Zunahme des Koeffizienten mit J in seiner Analyse von insgesamt 136 Übergängen von ¹⁴N₂¹⁶O und ¹⁴N₂¹⁸O erhielt, dies aber aufgrund von zu großer Unsicherheiten nicht genau quantifizieren konnte [147]. Somit sind die vorliegenden Ergebnisse eher als eine Bestätigung für die von Toth vermutete J -Abhängigkeit des Eigenverschiebungskoeffizienten von ¹⁴N₂¹⁶O anzusehen und das als erste breitbandige Studie in der 00⁰2-00⁰0-Bande. Denn außer der Frequenzüberlagerungsstudie („Heterodyne“-Technik) von Pollock et al. [151] zu vier anderen als den hier analysierten Übergängen sowie der Untersuchung eines reinen Rotationsübergangs von Wensink et al. [296] lagen, nach bestem Wissen, keine anderen Messungen zur Eigenverschiebung von N₂O bisher vor.

6.3. Linienstärken

6.3.1. Modellierung der gemessenen Spektren

Messreihe II

Für die Spektrenanalyse zur Bestimmung von Linienstärken und aller nachfolgenden Modellierungen, welche allesamt wesentlich später erfolgten als die Analyse zu den Stoßparametern in reinem N₂O, stand eine neue, am Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) entwickelte Fit-Software [297,298] zur Verfügung. Diese wurde vom PTB-Kollegen Gang Li u. a. um eine Multilinen-Fit-Option und die Möglichkeit zur Faltung des gemessenen Spektrums mit einer Instrumentenfunktion erweitert. Das auf FORTRAN basierende Programm wird im Folgenden deshalb als LISA-PTB-Software bezeichnet.

Um die Linienstärken für die Rotationsschwingungsübergänge R0 bis R40 zu bestimmen, wurden die Transmissionsspektren aus Messreihe II mithilfe der genannten Software nach der Methode der kleinsten Quadrate (Gauß-Newton-Algorithmus) modelliert. Im Zuge eines Multilinen-Fits wurden die freigegebenen Voigt-Modell-Parameter Linienfläche $A_L(T, p)$ und Linienposition $\nu_0(T, p)$ an die Messpunkte angepasst, während die Lorentz-Breite $\Gamma_L(T, p)$ und die Doppler-Breite $\gamma_D(T)$ an-

hand der in Abschnitt 6.1.3 präsentierten Eigenverbreiterungskoeffizienten bzw. der Proben temperatur aus Tabelle 5-29 berechnet wurden. Aufgrund ihres geringen Anteils an der Gesamtbreite der Linie wird der Lorentz-Breite bei der Modellierung allerdings eine eher weniger bedeutende Rolle zuteil als der Verbreiterung durch den Doppler-Effekt, welche im vorliegenden Regime das Linienprofil maßgeblich ($\gamma_D/\Gamma_L \geq 45$ [143]) bestimmt. Die Kurvenanpassung erfolgte für die Übergänge R0 bis R45 im Fit-Fenster von 4417 cm^{-1} bis 4445 cm^{-1} (Messungen mit der nominellen Zellenlänge von 3 m und 6 m) bzw. 4417 cm^{-1} bis $4441,9 \text{ cm}^{-1}$ (9 m). Bei 9 m wurde dessen Ausdehnung etwas reduziert, weil die Linien in der Nähe des Bandenkopfes zu Konvergenzschwierigkeiten führten. Die Startwerte für Linienflächen wurden gemäß Gleichung (15) auf Basis der Linienstärken aus der HITRAN-Datenbank [143] und der jeweils verwendeten optischen Zelllänge der White-Zelle aus Tabelle 3-2 berechnet. Als Startparameter für die Linienposition wurden die in HITRAN gelisteten Vakuumpositionen gewählt. Die restlichen Übergänge im gewählten Fit-Fenster wurden durch Simulation unter Zuhilfenahme von HITRAN-Linienparametern berücksichtigt.

Zur Modellierung des Untergrunds wurde eine einzelne Basislinie in Form eines Polynoms 2.Grades verwendet. Die Berücksichtigung vom Channeling war an dieser Stelle nicht notwendig, weil sich die Fringes durch die Division mit dem jeweils zeitnah aufgenommenen Hintergrundspektrum gegenseitig eliminierten. Dies ist z. B. anhand von Abbildung 5-32 bis Abbildung 5-35 in Abschnitt 5.4 ersichtlich. Durch eine Faltung des synthetischen Spektrums mit der Instrumentenfunktion, wie sie in Abschnitt 6.1.2 mithilfe der LINEFIT-Software bestimmt wurde, wurde während der Modellierung zudem eine direkte Berücksichtigung der Instrumenteneffekte sichergestellt.

Um außerdem die benötigte Rechenzeit während der Anpassung zu minimieren, wurden die Linienflügel nicht für das gesamte Fit-Fenster, sondern im Bereich von 160 halben Halbwertsbreiten (HWHM) des Übergangs berechnet („line wing cutoff“). Im Hinblick auf die Absorbanzmaxima in den drei analysierten Spektren von ca. 3,2 (9 m) und darunter ist dies insofern gerechtfertigt, als dass die Absorbanz einer Linie innerhalb des angegebenen Bereiches auf ca. $4 \cdot 10^{-3} \%$ ihres Maximums fällt und außerhalb davon vernachlässigbar gering wird. Diese Abschätzung wurde konservativ anhand einer Simulation des R16-Übergangs mit den angepassten Parametern für 1019 hPa (Messreihe I) gemacht, wobei für die Bestimmung der HWHM zu $0,10 \text{ cm}^{-1}$ die Näherung von Olivero und Longbothum [178] verwendet wurde. In Anbetracht dessen, dass die hier untersuchten Linien sich nahe dem reinen Doppler-Regime befinden und dadurch wesentlich schneller abfallen als die stark stoßverbreiterte Linie in der beschriebenen Abschätzung, ist die Vereinfachung umso zutreffender. Die drei durchgeführten Spektren-Fits sind in Abbildung 6-10 zusammengefasst. Einzelne Darstellungen befinden sich zudem im Anhang (Abbildung F - 8 bis Abbildung F - 10).

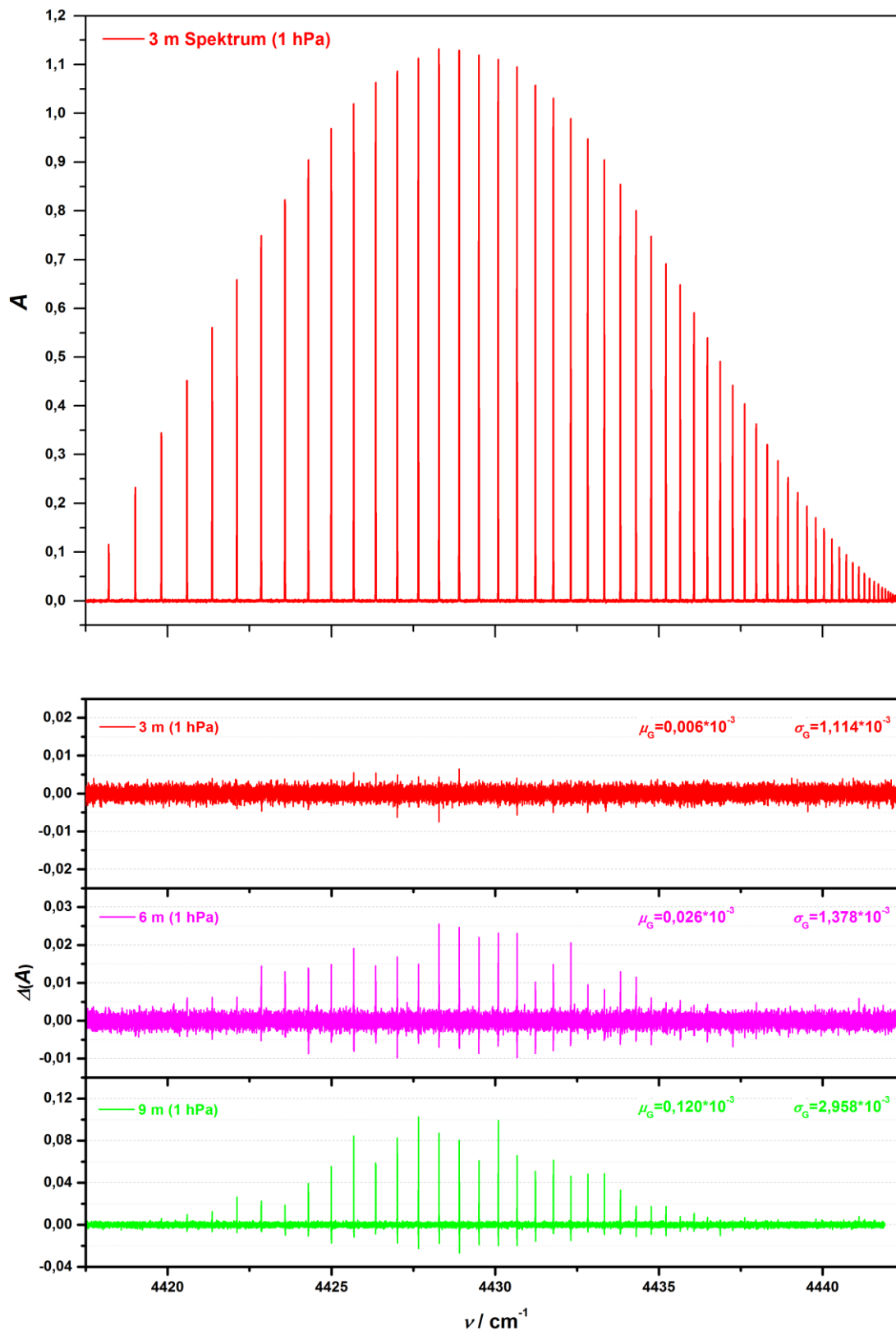


Abbildung 6-10. Überblick zur Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe II im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 3 m, 6 m und 9 m Zelllänge. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.

Das S/R-Verhältnis der analysierten Linien im Spektrum mit der nominellen Zelllänge von 3 m liegt im Bereich von 124 bis 1205. Dessen Modellierung ist zufriedenstellend verlaufen: Das Residuum liegt für die meisten Übergänge, wie auch erwartet (s. Abschnitt 4.1.1), auf Rauschniveau. Es sind nur vereinzelte Ausreißer, tendenziell bei den intensivsten Übergängen, zu beobachten. Eine systematische Struktur, die sich von Linie zu Linie wiederholt, ist bei den Ausreißern jedoch nicht zu erkennen. Das P/P-Verhältnis der analysierten Übergänge, deren gemessene Absorbanzmaxima etwa 0,12 bis 1,13 betragen, liegt im Bereich von etwa 52 (R40) bis 320 (R16). Bei Übergängen, die Ausreißer vorweisen, betragen die Residuen etwa 0,5 % (R22) bis 0,6 % (R14) des modellierten Absorbanzmaximums (P/P-Verhältnis von etwa 152 bis 190).

Entgegen den Erwartungen fallen die Residuen zu den beiden anderen durchgeführten Fits weniger zufriedenstellend aus. Darin sind, besonders für Übergänge mit Absorbanzmaximum oberhalb von etwa 1,4 (6 m) bzw. 1,3 (9 m), systematische Strukturen vorzufinden. Das P/P-Verhältnis dieser Linien beträgt bei 6 m etwa 87 bis 223 bzw. 32 bis 131 bei 9 m, d.h. die Residuen betragen etwa 0,4 % bis 1,1 % (6 m) bzw. 0,8 % bis 3,1 % (9 m) des modellierten Absorbanzmaximums der Linien. Allgemein auffällig ist, dass das relative Ausmaß der systematischen Struktur bei dem Spektrum mit größerer Zelllänge (9 m) und mit steigenden Absorbanzwerten der Übergänge zunimmt.

Einen näheren Blick auf die Modellierungen, hier beispielhaft für die Übergänge R24 bis R26, gewährt Abbildung 6-11. Daraus wird ersichtlich, dass die Form der beobachteten Residuen nur bedingte Ähnlichkeit mit der in Abschnitt 6.1.1 beobachteten W-Struktur, welche auf Linienprofileffekte höherer Ordnung zurückgeführt werden kann, besitzt. Während letztere aus einer leichten Erhöhung der Intensität und einer leichten Schmälerung der Linie gegenüber dem Voigt-Modell resultiert, fällt das hier gemessene Linienprofil hauptsächlich intensiver und nur ein wenig schmaler als das angepasste Modell aus. Die Proportion vom Maximum zum Minimum innerhalb einzelner Residualstrukturen liegt hier überwiegend im Bereich von etwa 2/1 bis 3,5/1 bei 6 m bzw. 1,5/1 bis 4,5/1 bei 9 m. Es ist also signifikant höher als bei der W-Struktur und weist von Übergang zu Übergang zudem noch eine höhere Schwankungsbreite als bei den Fits im mittleren Druckbereich auf.

Beide genannten Aspekte und die Tatsache, dass die Effekte nahezu ausschließlich bei Linien mit hoher Absorbanz auftreten, legen die Vermutung einer messtechnischen Ursache nahe. So kommt in dem Zusammenhang eine Nichtlinearität des Detektionssystems, wie sie z. B. bei Birk et al. [279] erläutert wird, als Erklärung hierfür in Frage: Diese tritt bei Übergängen mit starker Absorption, d.h. wenn bei der betroffenen Wellenlänge wenig Licht am Detektor ankommt, auf.

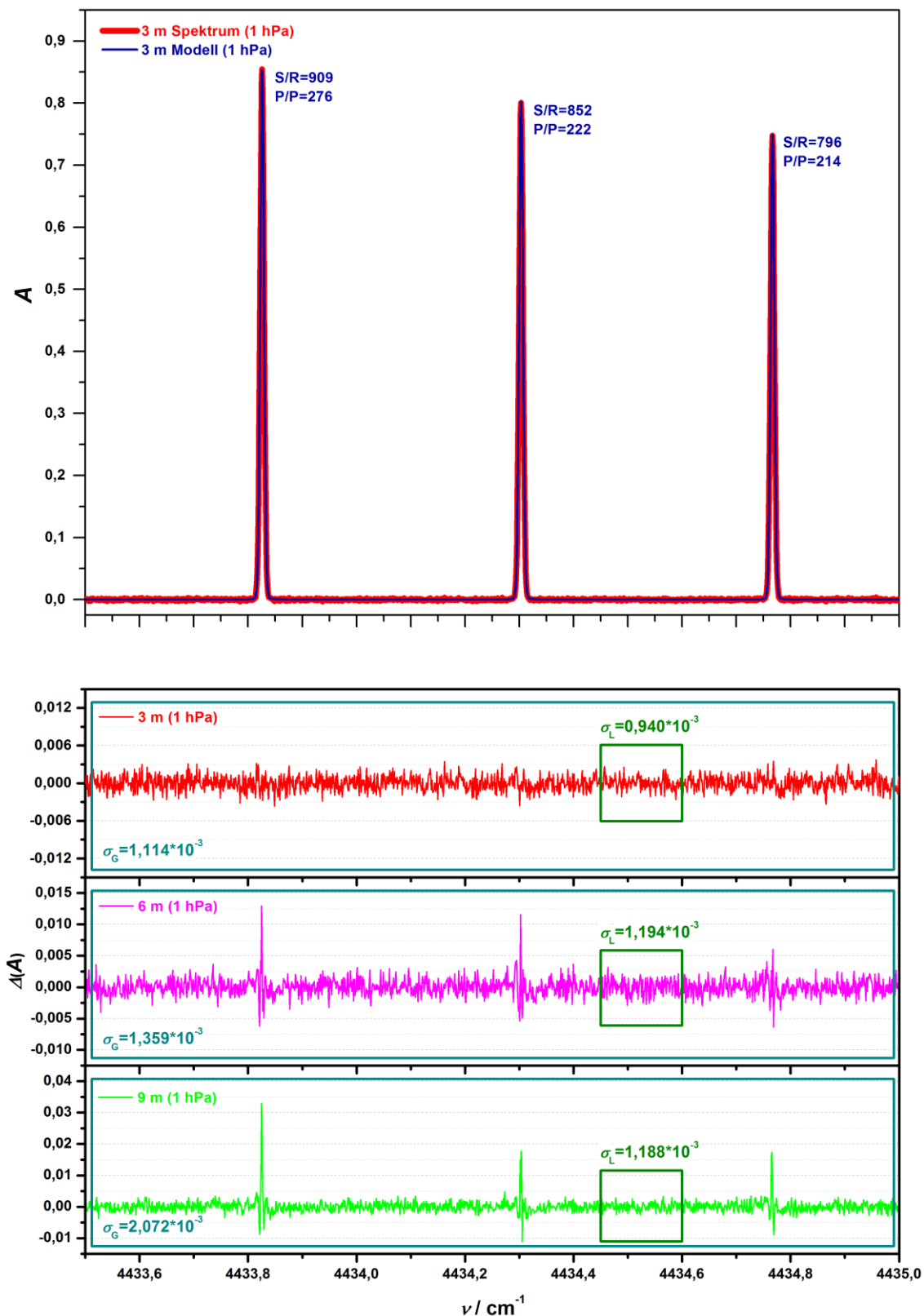


Abbildung 6-11. Detaillierter Blick auf die Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich der Übergänge R24 bis R26. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 3 m, 6 m und 9 m Zelllänge. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.

Der Effekt verstärkt sich im vorliegenden Fall mit zunehmender Zelllänge zusätzlich, weil hierdurch die Intensität des detektierten Lichtstrahls aufgrund von Reflexionsverlusten innerhalb der White-Zelle allgemein abnimmt. Denn während die Intensität im Einkanalspektrum bei der Zelllänge von 3 m etwa bei 0,75 p.d.u. liegt, verläuft sie in den Einkanalspektren bei 6 m und 9 m etwa bei 0,70 p.d.u. bzw. 0,65 p.d.u. (s. Abbildung 5-33 sowie Abbildung E - 9 und Abbildung E - 11 im Anhang).

Um die einzelnen visuellen Beobachtungen nochmal zu verdeutlichen, wurde eine Grafik erstellt. Darin wurde für die Spektren bei 6 m und 9 m die Differenz zwischen modelliertem Absorbanzmaximum der Übergänge A_M und einem zu erwartenden Absorbanzmaximum $A_{M,E}$ gegen $A_{M,E}$ aufgetragen. Das als Referenz dienende $A_{M,E}$ wurde hierbei mithilfe der A_M -Werte bei 3 m berechnet. Diese wurden hierzu mit dem Verhältnis aus den jeweils verwendeten Zelllängen der White-Zelle multipliziert. Abbildung 6-12 illustriert den beobachteten Zusammenhang. Der dargestellte Verlauf lässt sich in erster Näherung durch ein Polynom 2. Grades, wie in der besagten Grafik eingezeichnet, beschreiben. Demnach fällt A_M geringer aus als zu erwarten wäre und zwar umso mehr, je intensiver der Übergang ist. Das bedeutet, dass die gemessenen Linienprofile mit zunehmender Absorbanz vertikal gestaucht werden. Die beschriebene Residualstruktur ergibt sich dann durch die Modellanpassung an das verzerrte Linienprofil unter Minimierung des Residuums. Aufgrund des überwiegend positiven Betrags der Residualstrukturen in den beiden betroffenen Spektren, ist zu erwarten, dass die daraus resultierenden Linienstärken unterschätzt werden. Diese Überlegung wird in Abschnitt 6.3.3 anhand eines direkten Vergleichs der Ergebnisse aus den einzelnen Spektren überprüft.

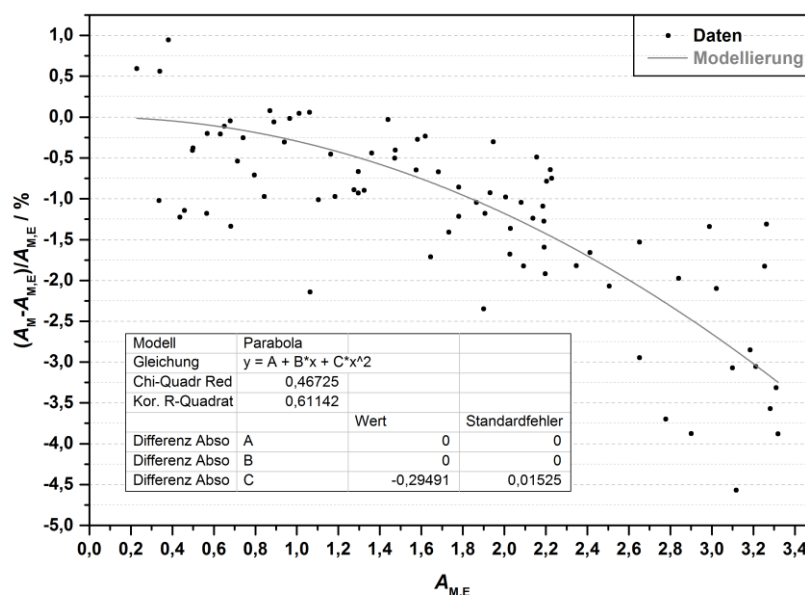


Abbildung 6-12. Modellierung der Differenz zwischen modelliertem Absorbanzmaximum der Übergänge A_M und dem zu erwartenden Absorbanzmaximum $A_{M,E}$ in Abhängigkeit von $A_{M,E}$ für Messungen mit der Zelllänge von 6 m und 9 m.

Die angepassten Linienflächen sind zusammen mit ihren Standardunsicherheiten im Anhang in Tabelle G - 3 aufgelistet. Abbildung 6-13 gibt einen Überblick über die erhaltenen mittleren Fit-Unsicherheiten der extrahierten Linienflächen $\mu(U(A_L))$ in Abhängigkeit der Zelllänge. Ihr Wertebereich erstreckt sich von 0,26 % (3 m) bis 0,21 % (6 m) mit dazugehörigen Standardabweichungen $\sigma(U(A_L))$ von 0,13 % bzw. 0,06 %.

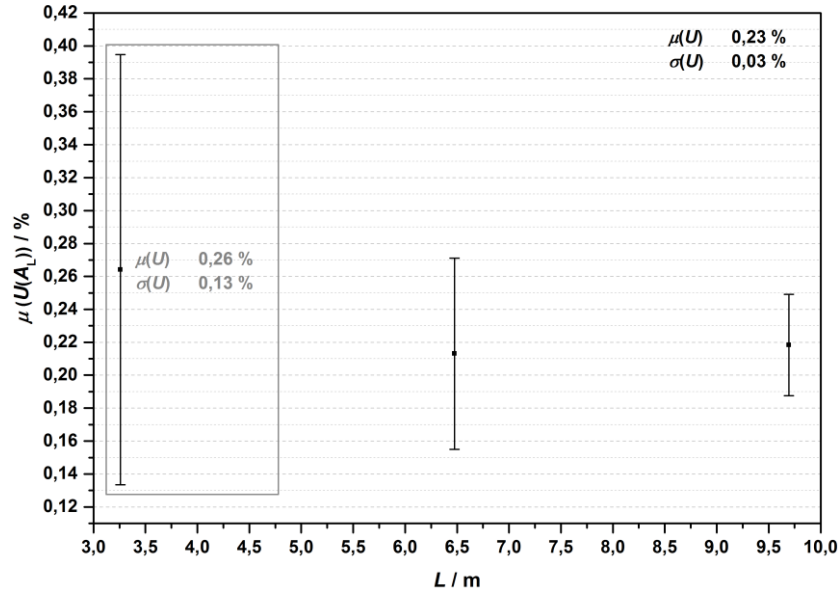


Abbildung 6-13. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Linienflächen aus den Fits zu Messreihe I über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probendruck.

Trotz der systematischen Residualstruktur sinkt der Mittelwert aufgrund der besseren S/R-Verhältnisse von 3 m auf 6 m und steigt erst bei 9 m, eben wegen der systematischen Residuen, wieder an. Die dazugehörige Standardabweichung sinkt dagegen kontinuierlich mit der Zelllänge, weil das bessere S/R-Verhältnis zu einer geringeren Fit-Unsicherheit bei schwächeren Linien führt, während bei den stärkeren, verzerrten Linien ihre Residualstruktur gleichzeitig eine höhere Fit-Unsicherheit bewirkt.

Messreihe I

Wie in der Beschreibung der Auswertungsstrategie in Abschnitt 4.1.3 erläutert, sollten die Spektren aus Messreihe I zwecks eines Vergleichs auch für eine Analyse der Linienstärken genutzt werden. Die Durchführung der dazugehörigen Spektren-Fits erfolgte hierbei grundsätzlich analog zum bereits beschriebenen Vorgehen innerhalb der LISA-PTB-Software mit dem Vorteil einer direkten Behandlung der Instrumentenfunktion. Je nach Druckstufe wurde die Anzahl von modellierten Linien noch weiter zu höheren Rotationsquantenzahlen ausgedehnt, maximal bis zum Übergang R56. Angepasst wurden hierbei die Voigt-Parameter Linienfläche $A_L(T, p)$, Linienposition $\nu_0(T, p)$ und Lorentz-Breite $\Gamma(T, p)$.

Um den Einfluss von benachbarten Linien außerhalb des Fit-Fensters auf die untersuchten Übergänge besser zu berücksichtigen, wurde das Fit-Fenster zu jeder Seite zusätzlich um einen Bereich von 4 cm^{-1} , in welchem die Linien mithilfe von HITRAN-Daten [143] simuliert wurden, erweitert. Weiterhin wurden Fringes, sofern sie im Spektrum zu beobachten waren (53 hPa bis 515 hPa), mithilfe eines Sinus-Terms modelliert.

Ein Auszug aus den durchgeführten Fits ist in Form der Residuen in Abbildung 6-14 wiedergegeben. Die erhaltenen Residuen sind zufriedenstellend und mit denen aus Abschnitt 6.1.1 vergleichbar: Sie betragen nahezu alle etwa 2 % des Absorbanzmaximums der Übergänge und weniger. Das P/P-Verhältnis der meisten analysierten Übergänge liegt demnach bei etwa 50 und darüber.

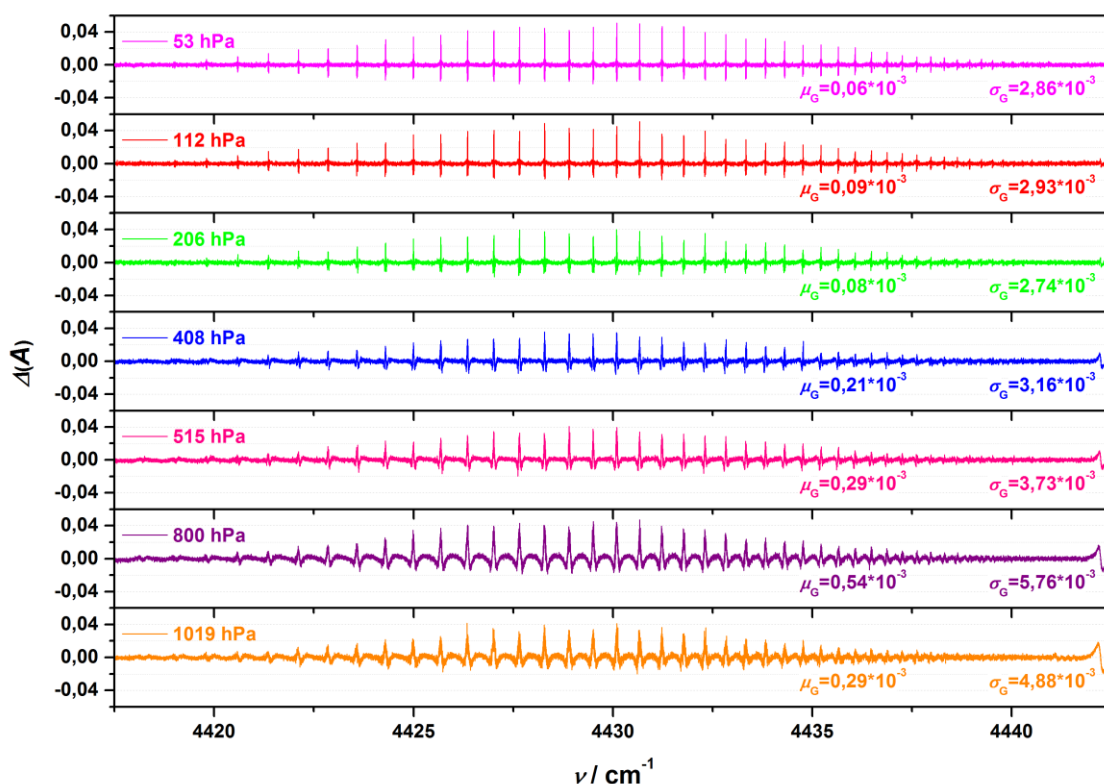


Abbildung 6-14. Überblick zur LISA-PTB-Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich des R-Zweigs. Dargestellt sind die Fit-Residuen aller gefitteten Spektren in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

In Abbildung 6-15 ist ein Ausschnitt aus den Residuen für die Übergänge R24 bis R26 gezeigt. Darin ist die für mittlere Drücke typische W-Struktur zu beobachten. Ihre Proportionen haben sich hier gegenüber der in Abschnitt 6.1.1 beobachteten tendenziell zugunsten des Maximums etwas verschoben und liegen überwiegend etwa zwischen 1,5/1 und 2/1, welches höchstwahrscheinlich auf den Unterschied in der Berücksichtigung der Instrumentenfunktion zurückzuführen ist. Die bezifferte Proportion ist bei einer Profilschmälerung aufgrund der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Relaxationsraten auch in etwa so zu erwarten, wie z. B. Simulationen von Birk und Wagner [291] zeigen. Hiermit konnte durch die Anwendung einer weiteren unabhängigen Fit-Software bestätigt werden,

dass die in Abschnitt 6.1.1 beobachtete W-Struktur aus der GdR resultiert. Außerdem ist bei den vorliegenden Fit-Residuen eine mit dem Druck zunehmende Asymmetrie, wie sie bereits bei den Modellierungen in Abschnitt 6.1.1 beobachtet worden ist, zu verzeichnen. Dies untermauert ihre dortige Interpretation als Folge von Linienkopplung.

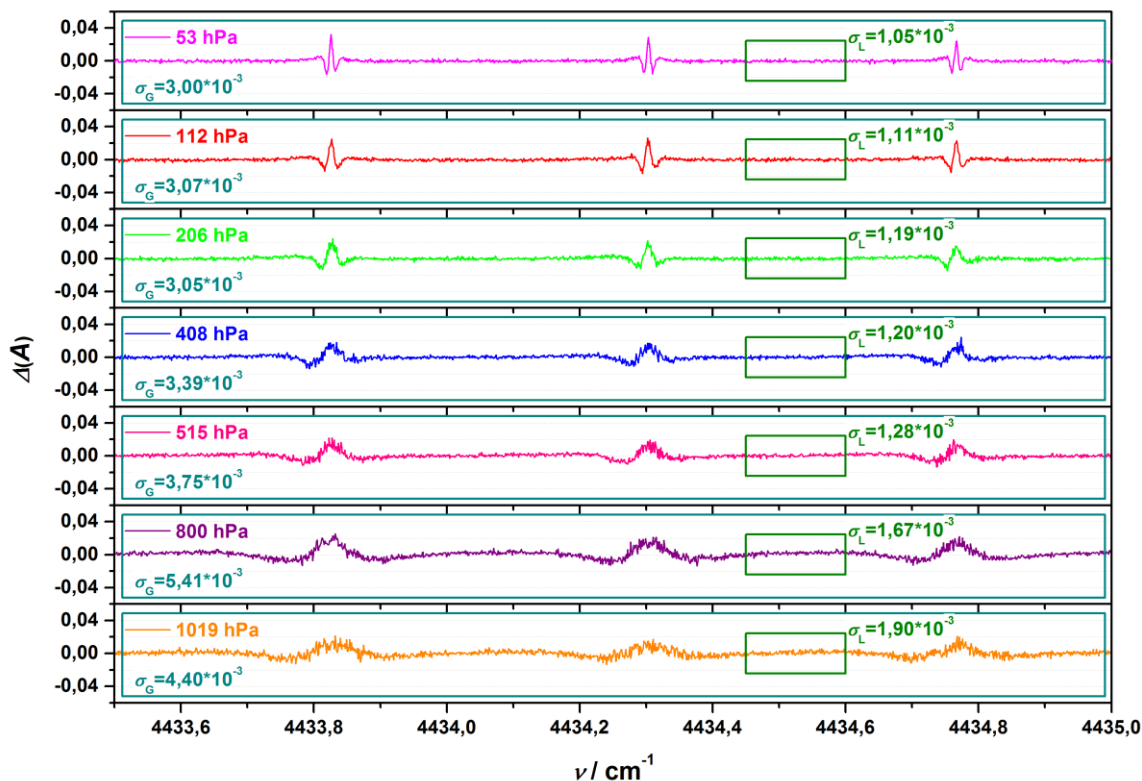


Abbildung 6-15. Detaillierter Blick auf die LISA-PTB-Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich der Übergänge R24 bis R26. Dargestellt sind die Fit-Residuen aller gefitteten Spektren in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

Abbildung 6-16 fasst die relativen Fit-Unsicherheiten der modellierten Linienflächen in Abhängigkeit vom Druck zusammen – die Linienflächen selbst und ihre Standardunsicherheiten befinden sich im Anhang (Tabelle G - 4). Die mittleren erweiterten Unsicherheiten $\mu(U(A_L))$ liegen im Bereich zwischen 0,09 % (408 hPa) und 0,23 % (53 hPa) mit dazugehörigen Standardabweichungen $\sigma(U(A_L))$ von 0,04 % bzw. 0,11 %. Der Durchschnitt über alle gefitteten Linienflächen liegt bei 0,12 %, die Standardabweichung über die gezeigten Mittelwerte bei 0,05 %. Im später ausgewählten Analysebereich von 112 hPa bis 515 hPa (s. Abschnitt 6.3.2) belaufen sich diese zu 0,11 % bzw. 0,03 %. Der gezeigte Verlauf fällt in etwa so aus, wie anhand der Erläuterungen in Abschnitt 4.1.1 zu erwarten war: Die Unsicherheit nimmt mit steigendem Druck aufgrund der zunehmenden Anzahl an Messpunkten, die das Linienprofil beschreiben, zunächst ab und steigt bei noch höherem Druck aufgrund zunehmender Überlappung der Linien schließlich wieder an.

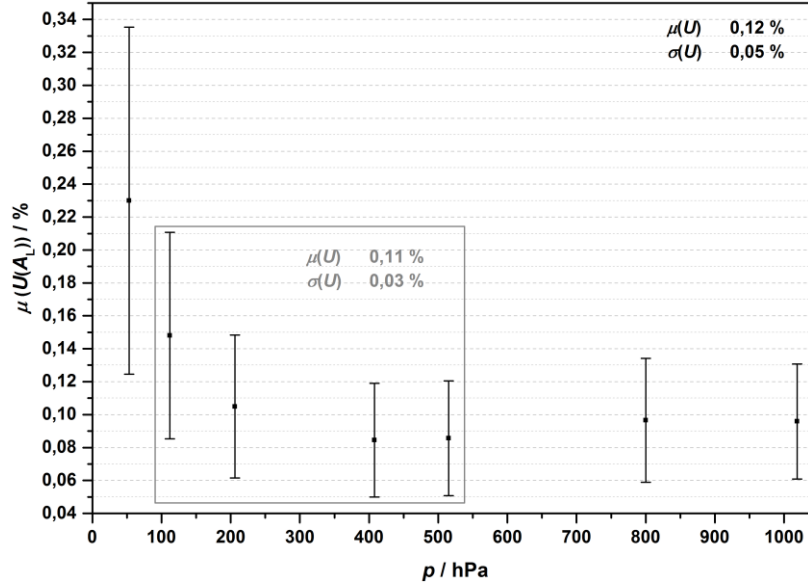


Abbildung 6-16. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Linienflächen aus den LISA-PTB-Fits zu Messreihe I über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probendruck.

6.3.2. Bestimmung der Linienstärken

In Abschnitt 2.2.2 wurde gezeigt, wie die Definition der Linienstärke mithilfe des idealen Gasgesetzes aus dem Lambert-Beer-Gesetz hergeleitet wurde. Umso wichtiger war es an dieser Stelle deshalb zu überprüfen, ob signifikante Abweichungen vom idealen Verhalten bei N₂O im atmosphärischen Druckbereich vorliegen und in welchem Maße es die angenommene Absorberzahl verfälscht. Hierzu wurde der Kompressionsfaktor Z gemäß seiner Definition in Gleichung (78) als Quotient aus dem molaren Volumen des realen Gases $V_{M,R}$ und dem molaren Volumen des idealen Gases $V_{M,I}$ [159] für die unterschiedlichen Probendrücke bestimmt.

$$Z = \frac{V_{M,R}}{V_{M,I}} \quad (78)$$

Für die Definition von $V_{M,I}$ wurde hierbei das ideale Gasgesetz mit $V_{M,I} = V_I/n$ zu Gleichung (79) umgestellt.

$$V_{M,I} = \frac{R \cdot T}{p} \quad (79)$$

Zur Beschreibung des Zustands realer Gase wurde in diesem Zusammenhang die Virialgleichung aus Gleichung (80) herangezogen, wobei ihre Entwicklung nach dem Druck p hinter dem zweiten Virialkoeffizienten B_V abgebrochen wurde.

$$p \cdot V_{M,R} = R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{B_V}{V_{M,R}} \right) \quad (80)$$

Diese Näherung gilt für molare Volumina $V_{M,I}$, die in etwa mehr als das Vierfache des kritischen molaren Volumens des realen Gases $V_{K,R}$ betragen [299]. Deshalb wurde $V_{K,R}$ mithilfe der Molmasse $M(\text{N}_2\text{O})$ von 44,01 g/mol [275] und der kritischen Dichte ρ_K von 0,45 g/cm³ [300] anhand von Gleichung (81) zu 97,37 cm³/mol bestimmt.

$$V_{K,R} = \frac{M}{\rho_K} \quad (81)$$

Anschließend wurde das ideale molare Volumen zu dem jeweiligen analysierten Druck gemäß Gleichung (79) berechnet. Bei 1019 hPa beträgt es 24154,02 cm³/mol, bei geringerem Druck noch mehr. Somit sind alle molaren Volumina viel größer als 389,48 cm³/mol ($4V_{K,R}$) und erfüllen die genannte Bedingung. Gleichung (80) konnte demnach benutzt werden, um $V_{M,R}$ zu bestimmen und wurde folglich danach aufgelöst. Als Lösung der resultierenden quadratischen Gleichung ergibt sich unter der Bedingung, dass $R > 0$ und $T > 0$ sind, Gleichung (82).

$$V_{M,R} = \frac{R \cdot T + \left(R \cdot T (4 \cdot B_V \cdot p + R \cdot T) \right)^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot p} \quad (82)$$

Schließlich wurde Z unter Anwendung der Gleichungen (78), (79) und (82) mithilfe von $B_V = 135,56$ cm³/mol mit $u(B_V) = 2,50$ cm³/mol [299] sowie der jeweiligen Proben temperatur für die unterschiedlichen Probedrücke bestimmt. Die Standardunsicherheit des Kompressionsfaktors $u(Z)$ wurde gemäß der Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzung berechnet. In deren Rahmen wurde noch zusätzlich die Modellabweichung der verwendeten Virialgleichung mit den übrigen Unsicherheitsbeiträgen quadratisch addiert. Die besagte Abweichung wurde hierbei in Form des dritten Terms der Virialgleichung $C_V/V_{M,R}^2$ mit $C_V = 5,53 \cdot 10^3$ cm⁶/mol² [299] ausgedrückt. Die erhaltenen Werte für den Kompressionsfaktor sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

Tabelle 6-3. Berechnete Kompressionsfaktoren für Probedrücke aus Messreihe I und II.

p hPa	Z 1	$u(Z)$ 1	$U(Z)$ 1
1,1386	0,9999937	0,0000001	0,0000002
53,39	0,9997058	0,0000055	0,0000110
111,60	0,9993849	0,0000114	0,0000228
205,97	0,9988642	0,0000211	0,0000422
408,05	0,9977474	0,0000418	0,0000836
514,91	0,9971557	0,0000528	0,0001056
799,84	0,9955749	0,0000824	0,0001648
1019,03	0,9943553	0,0001052	0,0002104

Darin ist für Messreihe II nur der Probendruck aus der Messung mit der Zelllänge von 3 m berücksichtigt, weil die Fit-Ergebnisse der beiden anderen Messungen (6 m und 9 m) bei der späteren Bestimmung der Linienstärken nicht berücksichtigt (s. Abschnitt 6.3.3) wurden. Der Unsicherheitsbeitrag seitens der Probentemperatur wurde aufgrund der Komplexität seiner Fortpflanzung bei der Unsicherheitsfortpflanzung zu $u(Z)$ nicht berücksichtigt. Stattdessen zeigte die Variation der Temperatur um ihre Standardunsicherheit, dass $u(Z)$ sich dabei nur unwesentlich ändert. Somit ist der angesprochene Beitrag für die Ermittlung von $u(Z)$ eher von geringer Relevanz.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen Abweichungen vom idealen Gasgesetz. Dies ist aufgrund der Wechselwirkung der Moleküle untereinander, besonders für Drücke nahe 1 atm, durchaus auch so zu erwarten: Während der Volumenunterschied bei 1 hPa ($< 7 \cdot 10^{-4} \%$) und 53 hPa ($< 0,03 \%$) nicht von Belang ist, gewinnt er bis 206 hPa ($< 0,12 \%$) zunehmend an Bedeutung und ist ab 408 hPa mit über 0,22 % gewiss nicht mehr vernachlässigbar und somit bei der weiteren Analyse der Fit-Ergebnisse zu Messreihe I zu berücksichtigen. Bei einem Druck von etwa 1 atm beträgt der Volumenunterschied sogar mehr als 0,5 %.

Messreihe II

Die in Abschnitt 6.3.1 aus der Modellierung der Niederdruckspektren erhaltenen Linienflächen $A_L(T)$ dienen der Bestimmung von Linienstärken $S(T_0)$ bei der Referenztemperatur $T_0 = 296$ K. Hierfür wurden sie im ersten Schritt mithilfe der Boltzmann-Verteilung in Gleichung (83), welche durch Kombination von Gleichung (15) mit Gleichung (16) aus Abschnitt 2.2.2 erhalten wurde, mit $h = 6,626070040 \cdot 10^{-34}$ J·s und $u(h) = 8,1 \cdot 10^{-42}$ J·s [301], $c = 2,99792458 \cdot 10^8$ m/s [301] sowie $k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23}$ J/K und $u(k_B) = 7,9 \cdot 10^{-30}$ J/K [301] auf 296 K umgerechnet.

$$A_L(T_0) = A_L(T) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{Q(T)}{Q(T_0)} \cdot e^{\frac{h \cdot c \cdot E}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_0(0)}{k_B \cdot T_0}}}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_0(0)}{k_B \cdot T}}} \quad (83)$$

Die Werte für die Energie des Ausgangszustands E und die Vakuumposition $\nu_{0,V}$ wurden der HITRAN-Datenbank [143] bzw. als verhältnismäßig gute Näherung den eigenen Ergebnissen zu Messreihe I (s. Abschnitt 6.6.2) entnommen. Die Standardunsicherheit der HITRAN-Werte [143] wurde hierbei konservativ zu $u(E) = 1 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ abgeschätzt. Die Partitionssummen $Q(T)$ und $Q(T_0)$ wurden mithilfe eines Polynoms für ¹⁴N₂¹⁶O von Gamache et al. [302] berechnet. Die Standardunsicherheit des Quotienten aus den beiden Partitionssummen $u(Q(T)/Q(T_0))$ wurde anhand der Differenz zum gleichen Quotienten, welcher aber mithilfe eines Polynoms aus einer anderen Veröffentlichung [303] bestimmt worden war, konservativ zu $u(Q(T)/Q(T_0)) = 1,2 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt. Die Standardunsicherheit der resultierenden Linienflächen $u(A_L(T_0))$ wurde gemäß Gaußscher Unsicherheitsfortpflanzung ermittelt.

Die Wichtigkeit der hier durchgeführten Umrechnung wird an der Temperaturempfindlichkeit von Linienstärken deutlich: So liegt ihre Änderung im Temperaturbereich von 290 K bis 300 K gemäß HITRAN-Daten [143] zwischen -0,46 % ($J = 0$) und 0,67 % ($J = 40$) je Kelvin bezüglich ihrer Werte für T_0 . Hieraus folgt die Notwendigkeit einer möglichst genauen Kenntnis der Temperatur zur Bestimmung der Linienstärken.

Für das weitere Vorgehen kam eine GLR nicht in Frage, weil keine ausreichende Anzahl an unterschiedlichen Messwerten für ein und denselben Übergang gegeben ist. Hierfür wären noch Messungen bei zumindest einer oder zwei weiteren Zelllängen notwendig, welches sich aber in Anbetracht der Rahmenbedingungen (zunehmende Leckrate der White-Zelle bei wesentlich niedrigerem Druck), der Strategie (Zunahme der Linienprofileffekte höherer Ordnung bei höherem Druck) sowie der gegebenen Charakteristika der untersuchten Bande (annähernde Totalabsorption bei größerer Zelllänge und höherem Druck) nicht bewerkstelligen ließ (s. a. Abschnitt 4.1.2). Größere Zelllängen der White-Zelle als hier verwendet waren außerdem auch aufgrund der bereits beschriebenen Nichtlinearität des Detektionssystems gewiss nicht mehr geeignet. Dasselbe trifft zudem auch auf die gemessenen Spektren bei 6 m und 9 m (s. Abschnitt 6.3.1) zu. Die konvertierten Linienflächen $A_L(T_0)$ wurden deshalb im zweiten und letzten Schritt ihrer Analyse unter Anwendung von Gleichung (15) aus Abschnitt 2.2.2 und der Werte für L , T , p und $x_{\text{N}_2\text{O}}$ aus Tabelle 3-2, Tabelle 5-29, Tabelle 5-12 und Tabelle 5-16 sowie $k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23}$ J/K und $u(k_B) = 7,9 \cdot 10^{-30}$ J/K [301] direkt zu Linienstärken $S(T_0)$ umgerechnet. Die dazugehörige Standardunsicherheit $u(A_L(T_0))$ wurde gemäß Gaußscher Unsicherheitsfortpflanzung ermittelt.

Messreihe I

Die aus den Fits zu Messreihe I (s. Abschnitt 6.3.1) extrahierten Linienflächen wurden unabhängig von den Fit-Ergebnissen zu Messreihe II dazu benutzt, um Linienstärken für die Referenztemperatur zu ermitteln. Deshalb wurden sie zunächst mithilfe von Gleichung (83) auf 296 K umgerechnet, wobei $u(Q(T)/Q(T_0))$ hier anhand der gleichen Vorgehensweise, wie zuvor für Messreihe II beschrieben, zu $0,3 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt wurde.

Damit die Linienstärken mittels einer GLR bestimmt werden konnten, wurde als Grundlage Gleichung (15) aus Abschnitt 2.2.2 nach $A_L(T_0)$ zu Gleichung (84) umgestellt und der Bruch auf ihrer rechten Seite – im Folgenden als $n_{\text{A,I}}$ bezeichnet – mithilfe der Werte für L , T , p , $x_{\text{N}_2\text{O}}$ sowie $k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23}$ J/K und $u(k_B) = 7,9 \cdot 10^{-30}$ J/K [301] berechnet.

$$A_L(T_0) = S(T_0) \cdot \frac{x_{\text{N}_2\text{O}} \cdot p \cdot L}{k_B \cdot T} = S(T_0) \cdot n_{\text{A,I}} \quad (84)$$

Der Term $n_{\text{A,I}}$ entspricht in diesem Zusammenhang der Flächendichte der Absorbermoleküle eines sich ideal verhaltenden Gases, auf die der Lichtstrahl in der Gasprobe trifft. Deren ermittelte Werte

wurden hiernach durch den Kompressionsfaktor Z zu $n_{A,R}$ dividiert, wobei die Division aus der Herleitung der Linienstärke in Abschnitt 2.2.2 folgt, um die oben festgestellten Abweichungen vom idealen Verhalten der Gasteilchen und die damit verbundene höhere Flächendichte absorbierender Moleküle zu berücksichtigen. Die Standardunsicherheit der realen Flächendichte $u(n_{A,R})$, ebenso wie die der idealen Flächendichte $u(n_{A,I})$ zuvor, wurde gemäß dem Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz ermittelt. Tabelle 6-4 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 6-4. Vergleich der realen mit der idealen Flächendichte der N₂O-Moleküle

p	$n_{A,I}$	$u(n_{A,I})$	$n_{A,R}$	$u(n_{A,R})$
hPa	10 ¹⁹ Moleküle/cm ²	10 ¹⁹ Moleküle/cm ²	10 ¹⁹ Moleküle/cm ²	10 ¹⁹ Moleküle/cm ²
53,39	2,711	0,010	2,712	0,010
111,60	5,667	0,013	5,671	0,013
205,97	10,459	0,022	10,471	0,022
408,05	20,720	0,039	20,767	0,039
514,91	26,147	0,048	26,221	0,048
799,84	40,615	0,077	40,796	0,077
1019,03	51,745	0,094	52,039	0,095

Hiermit fungierte Gleichung (85) als Basisgleichung für die nachfolgenden GLRs. Im Hinblick auf Linienprofileffekte höherer Ordnung, wie diese bei den dazugehörigen Spektren-Fits in den Abschnitten 6.1.1 und 6.3.1 beobachtet wurden, musste vorher noch ein optimaler Druckbereich hierfür ausgesucht werden. Mithilfe von Abbildung 6-16 wurde der Druckbereich von 112 hPa bis 515 hPa als Balance zwischen möglichst geringer Fit-Unsicherheit und einem möglichst geringem Beitrag der Linienkopplung ausgewählt.

$$A_L(T_0) = S(T_0) \cdot \frac{n_{A,I}}{Z} = S(T_0) \cdot n_{A,R} \quad (85)$$

Schließlich wurde eine GLR der umgerechneten Linienflächen $A_L(T_0)$ in Abhängigkeit von der Flächendichte des realen Gases $n_{A,R}$ für die Übergänge R0 bis R40 durchgeführt. Darin entspricht die Geradensteigung der gesuchten Linienstärke $S(T_0)$. Der Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden liegt idealerweise bei null.

Das obere Panel in Abbildung 6-17 fasst die Anpassungen für repräsentative Übergänge zusammen. Das untere Panel zeigt die Mittelwerte der relativen Residuen $\mu(\Delta(A_L)/A_L)$, berechnet nach ((Messung - Modell) / Messung) über alle analysierten Übergänge R0 bis R40, für unterschiedliche reale Flächendichten $n_{A,R}$. Die GLRs aller analysierten Übergänge werden im Einzelnen im Anhang (Abbildung H - 9 bis Abbildung H - 12) gezeigt. Die durchgeführten Modellierungen sind insgesamt zufriedenstellend verlaufen: Die Messpunkte werden durch das Modell in den meisten Fällen innerhalb ihrer erweiterten Unsicherheit beschrieben, während die mittleren Abweichungen weniger als 0,16 % der Messwerte betragen.

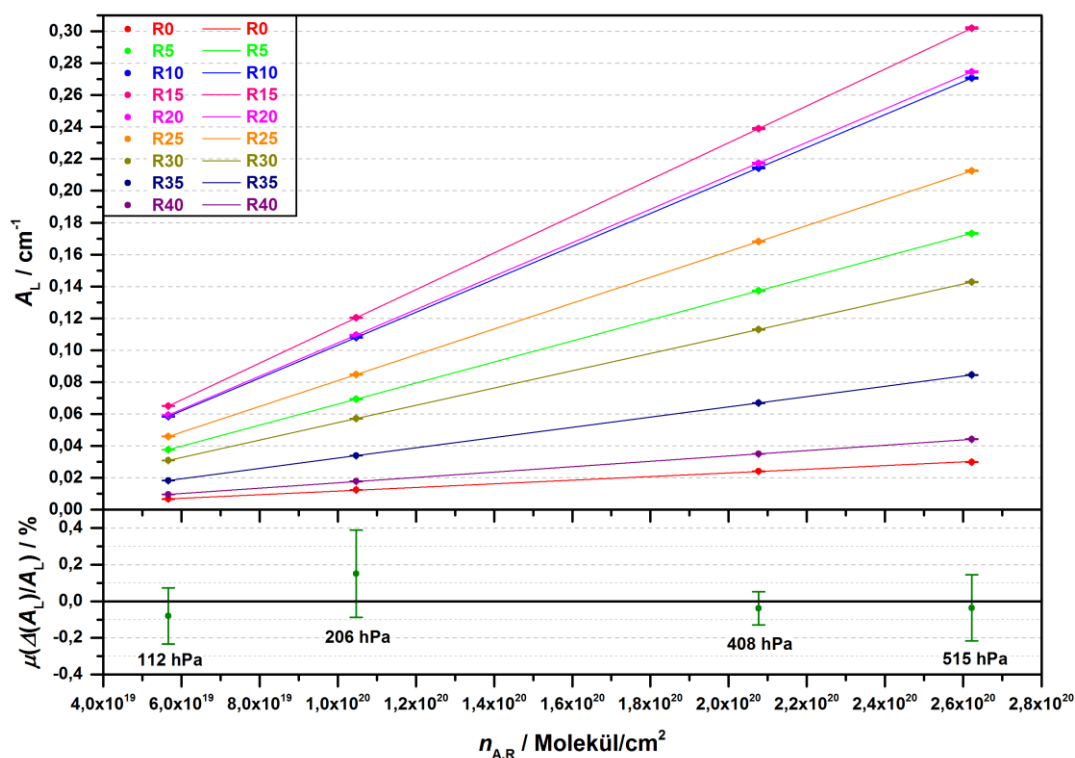


Abbildung 6-17. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Linienstärken der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienfläche und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit von der realen Flächendichte. Unteres Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung.

Die druckabhängige Form des Residualverlaufs dürfte, wie auch die aus der Ermittlung der Stoßparameter in den Abschnitten 6.1.2 bzw. 6.2.1, in Zusammenhang mit Profileffekten höherer Ordnung stehen. Der durchschnittliche Ordinatenabschnitt aus den durchgeführten GLRs liegt bei $0,07 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, die dazugehörige Standardabweichung bei $1,38 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Beides ist weit unterhalb der experimentellen Auflösung von $0,002 \text{ cm}^{-1}$.

6.3.3. Linienstärken und Literaturvergleich

Messreihe II

Im Rahmen der Auswertung von Spektren-Fits zu Messreihe II wurden die Linienstärken S direkt aus den Linienflächen A_L für die Referenztemperatur von 296 K berechnet. Aus drei Datensätzen von A_L , erhalten bei unterschiedlichen Zelllängen, wurden demgemäß drei Datensätze von S bestimmt. Die erweiterte Unsicherheit $U(S)$ der Ergebnisse bei 3 m Zelllänge spannt den Bereich von 0,24 % (R15) bis 0,81 % (R0) auf. Sie beträgt durchschnittlich 0,32 %, während die dazugehörige Standardabweichung bei 0,12 % liegt. Bei 6 m und 9 m Zelllänge liegt $U(S)$ zwischen 0,18 % (R7) und 0,48 % (R0) bzw. zwischen 0,20 % (R4) und 0,37 % (R0). Der Durchschnitt und die dazugehörige Standardabweichung betragen dort 0,21 % (6 m) bzw. 0,22 % (9 m) und 0,06 % bzw. 0,03 %.

Tabelle 6-5 fasst die Linienstärken aufgenommen bei 3 m und die Differenzen der anderen beiden Datensätze (s. a. Tabelle I - 1 im Anhang) dazu, berechnet nach $((6\text{ m}-3\text{ m})/3\text{ m}$ bzw. $(9\text{ m}-3\text{ m})/3\text{ m}$), zusammen.

Tabelle 6-5. Vergleich der anhand von Messreihe II für 296 K bestimmten Linienstärken untereinander.

<i>J</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>	<i>Δ(S)</i>	<i>U(Δ(S))</i>	<i>Δ(S)</i>	<i>U(Δ(S))</i>
	3 m		(6 m - 3 m) / 3 m		(9 m - 3 m) / 3 m	
1	$10^{-22}\text{ cm}^{-1}/(\text{Mol}\cdot\text{cm}^{-2})$	%	%	%	%	%
0	1,191	0,81	-1,20	0,94	-0,34	0,89
1	2,376	0,47	-0,66	0,54	-0,60	0,52
2	3,527	0,36	-0,35	0,43	-0,32	0,42
3	4,633	0,31	-0,30	0,37	-0,40	0,37
4	5,684	0,29	-0,25	0,34	-0,21	0,35
5	6,695	0,27	-0,40	0,33	-0,38	0,33
6	7,607	0,26	-0,34	0,32	-0,39	0,33
7	8,450	0,25	-0,55	0,31	-0,41	0,33
8	9,200	0,25	-0,54	0,31	-0,46	0,33
9	9,842	0,25	-0,44	0,31	-0,34	0,33
10	10,377	0,24	-0,32	0,31	-0,33	0,33
11	10,815	0,24	-0,23	0,31	-0,55	0,33
12	11,180	0,24	-0,39	0,31	-0,65	0,33
13	11,406	0,24	-0,31	0,31	-0,52	0,33
14	11,548	0,24	-0,51	0,31	-0,71	0,33
15	11,571	0,24	-0,39	0,31	-0,57	0,33
16	11,521	0,24	-0,50	0,31	-0,56	0,33
17	11,379	0,24	-0,22	0,31	-0,57	0,33
18	11,163	0,24	-0,20	0,31	-0,54	0,33
19	10,868	0,24	-0,36	0,31	-0,51	0,33
20	10,534	0,24	-0,43	0,31	-0,35	0,33
21	10,113	0,25	-0,22	0,31	-0,57	0,33
22	9,671	0,25	-0,30	0,31	-0,61	0,32
23	9,190	0,25	-0,39	0,31	-0,38	0,33
24	8,681	0,25	-0,25	0,31	-0,37	0,33
25	8,153	0,26	-0,21	0,31	-0,32	0,33
26	7,609	0,26	-0,13	0,32	-0,11	0,33
27	7,079	0,27	-0,25	0,32	-0,33	0,33
28	6,559	0,27	-0,46	0,33	-0,29	0,34
29	6,017	0,28	-0,20	0,34	-0,09	0,34
30	5,496	0,29	0,06	0,35	0,02	0,35
31	5,013	0,30	-0,24	0,36	-0,12	0,36
32	4,533	0,32	-0,02	0,37	-0,04	0,37
33	4,092	0,33	-0,07	0,39	-0,19	0,39
34	3,675	0,35	-0,56	0,41	-0,42	0,41
35	3,264	0,38	-0,11	0,44	0,04	0,43
36	2,905	0,40	-0,39	0,47	-0,38	0,46
37	2,558	0,44	0,07	0,52	0,27	0,50
38	2,252	0,48	0,21	0,56	0,26	0,54
39	1,982	0,53	-0,31	0,62	-0,54	0,59
40	1,736	0,59	-0,62	0,68	-1,08	0,65

Wie dies bereits anhand der erhaltenen Fit-Residuen in Abschnitt 6.3.1 bereits vermutet wurde, bestätigt die aufgelistete Zusammenstellung, dass die ermittelten Linienstärken bei den beiden größeren Zelllängen in den allermeisten Fällen geringer ausfallen als bei der kürzesten Zelllänge. Die mittlere Abweichung zu den Werten bei 3 m Zelllänge beträgt hierbei -0,32 (6 m) bzw. -0,37 % (9 m) mit

dazugehörigen Standardabweichungen von 0,23 % bzw. 0,26 %. Um dies noch einmal zu verdeutlichen ist in Abbildung 6-18 ein grafischer Vergleich der unterschiedlichen Datensätze wiedergegeben. Anhand dessen wird ersichtlich, dass die relative Differenz bei den stärksten Übergängen von etwa $J = 12$ bis etwa $J = 19$ tendenziell auch am größten ist. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der obigen Feststellung, dass die Linien umso mehr vertikal gestaucht werden, je intensiver sie sind (s. Abbildung 6-12). Hieraus resultiert eine kleinere angepasste Linienfläche. Die daraus ermittelten Linienstärken sind in Folge dessen umso ungenauer. Die gemachte Beobachtung bekräftigt somit die geäußerte Vermutung, dass es sich bei dem Effekt um eine Nichtlinearität des Detektionssystems handelt, weil z. B. Linienmodell-Effekte aufgrund des nahezu gleichen Probendrucks auch bei 3 m Zelllänge zu erwarten gewesen wären.

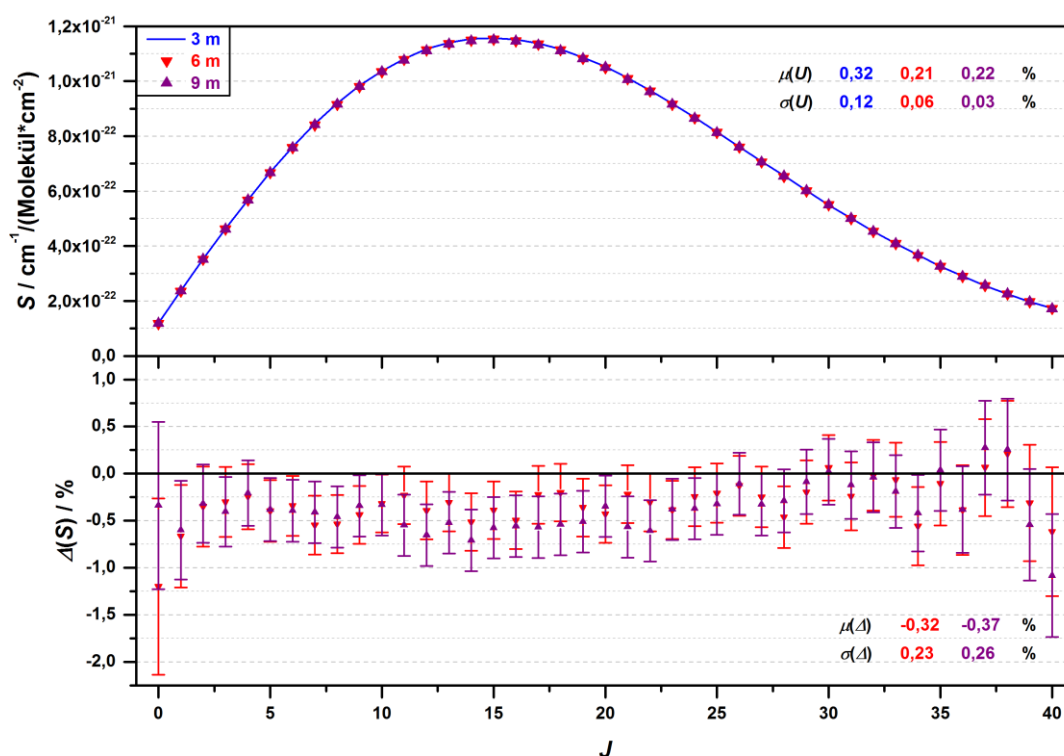


Abbildung 6-18. Vergleich der anhand von Messreihe II für 296 K bestimmten Linienstärken untereinander. Oberes Panel: Linienstärken in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten.

Der instrumentelle Effekt beeinflusst die angepassten Linienflächen der intensivsten Übergänge sogar dermaßen, so dass die daraus erhaltenen Linienstärken nicht mehr mit den Werten aus der Modellierung bei 3 m Zelllänge übereinstimmen. Konsequenterweise wurden die beiden Datensätze aus der Messung bei 6 m und 9 m Zelllänge im Hinblick auf die Endergebnisse verworfen, während der Datensatz aus der Messung mit 3 m für weitere Vergleiche herangezogen wurde.

Messreihe I

Die Linienstärken aus der Bestimmung anhand der FTIR-Spektren aus Messreihe I sollten, wie im Rahmen der strategischen Planung erläutert, mit den Ergebnissen aus Messreihe II verglichen werden. In Tabelle 6-6 (s. a. Tabelle I - 2 im Anhang) und Abbildung 6-19 sind die beiden unterschiedlichen Ansätze einander gegenübergestellt.

Tabelle 6-6. Vergleich der anhand von Messreihe I und II für 296 K bestimmten Linienstärken.

<i>J</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>	<i>Δ(S)</i>	<i>U(Δ(S))</i>	<i>Δ(S)</i>	<i>U(Δ(S))</i>
	3 m		(GLR - 3 m) / 3 m		(GLR e.F. - 3 m) / 3 m	
1	10 ⁻²² cm ⁻¹ /(Mol.·cm ⁻²)	%	%	%	%	%
0	1,191	0,81	-4,16	0,93	-6,74	0,93
1	2,376	0,47	-2,98	0,62	-3,91	0,62
2	3,527	0,36	-2,17	0,54	-2,64	0,54
3	4,633	0,31	-1,62	0,51	-1,87	0,51
4	5,684	0,29	-1,19	0,50	-1,31	0,50
5	6,695	0,27	-1,31	0,49	-1,36	0,49
6	7,607	0,26	-0,98	0,48	-0,98	0,48
7	8,450	0,25	-0,90	0,48	-0,86	0,48
8	9,200	0,25	-0,84	0,47	-0,78	0,47
9	9,842	0,25	-0,71	0,47	-0,63	0,47
10	10,377	0,24	-0,47	0,47	-0,38	0,47
11	10,815	0,24	-0,37	0,47	-0,26	0,47
12	11,180	0,24	-0,59	0,47	-0,48	0,47
13	11,406	0,24	-0,53	0,47	-0,40	0,47
14	11,548	0,24	-0,55	0,47	-0,42	0,47
15	11,571	0,24	-0,42	0,47	-0,28	0,47
16	11,521	0,24	-0,46	0,47	-0,31	0,47
17	11,379	0,24	-0,41	0,47	-0,26	0,47
18	11,163	0,24	-0,43	0,47	-0,27	0,47
19	10,868	0,24	-0,38	0,47	-0,22	0,47
20	10,534	0,24	-0,60	0,47	-0,43	0,47
21	10,113	0,25	-0,48	0,47	-0,31	0,47
22	9,671	0,25	-0,51	0,47	-0,32	0,47
23	9,190	0,25	-0,56	0,47	-0,37	0,48
24	8,681	0,25	-0,59	0,48	-0,39	0,48
25	8,153	0,26	-0,63	0,48	-0,41	0,48
26	7,609	0,26	-0,60	0,48	-0,37	0,48
27	7,079	0,27	-0,76	0,48	-0,53	0,48
28	6,559	0,27	-1,06	0,49	-0,81	0,49
29	6,017	0,28	-0,99	0,49	-0,73	0,49
30	5,496	0,29	-0,90	0,50	-0,62	0,50
31	5,013	0,30	-1,14	0,50	-0,85	0,51
32	4,533	0,32	-1,15	0,51	-0,84	0,51
33	4,092	0,33	-1,41	0,52	-1,08	0,53
34	3,675	0,35	-1,63	0,54	-1,29	0,54
35	3,264	0,38	-1,27	0,56	-0,90	0,56
36	2,905	0,40	-1,59	0,58	-1,20	0,58
37	2,558	0,44	-1,52	0,60	-1,11	0,61
38	2,252	0,48	-1,61	0,64	-1,17	0,64
39	1,982	0,53	-2,26	0,68	-1,79	0,68
40	1,736	0,59	-3,06	0,72	-2,56	0,73

Die erweiterte Unsicherheit der Linienstärken aus Messreihe I liegt im Durchschnitt bei 0,41 %. Die Unsicherheiten fallen im Mittel etwas größer aus als bei Messreihe II, obgleich die mittleren Fit-

Unsicherheiten bei den einzelnen Druckstufen geringer sind (s. Abbildung 6-13 und Abbildung 6-16). Dies ist auf die Bestimmungsmethode der Linienstärken mittels der GLR zurückzuführen, in deren Rahmen die zusätzliche Anforderung der Linearität über den analysierten Druckbereich zu einer signifikanten Erhöhung der finalen Unsicherheiten führt. Indessen spiegeln sich bei Messreihe I die geringeren Standardabweichungen der Fit-Unsicherheiten bei den einzelnen Druckstufen auch in einer geringeren Schwankungsbreite der erweiterten Unsicherheit der Linienstärken wieder. Die dazugehörige Standardabweichung beträgt hier 0,01 %, während die erweiterten Unsicherheiten einen Gesamtbereich von 0,41 % (R15) bis 0,48 % (R0) abdecken.

Der Vergleich der Linienstärken verweist auf signifikante Differenzen zwischen den beiden Messreihen, welche im Mittel bei -1,12 % mit der dazugehörigen Standardabweichung von 0,83 % liegen. Wie letztere schon nahelegt, weist die Differenz eine verhältnismäßig große Schwankungsbreite auf und überdeckt einen Bereich von -0,37 % bis -4,16 %. Derweil verläuft die Differenz in der gezeigten Darstellung so, als würde ein Zusammenhang mit der Intensität der Übergänge bestehen. Während die Abweichungen der GLR-Ergebnisse zu den stärksten Linien ($J = 12$ bis $J = 19$) nämlich um etwa -0,5 % liegen, steigen sie mit abnehmender Intensität und das sowohl bei niedrigen, als auch bei hohen J in ihrem Betrag an. Auffällig ist außerdem, dass die GLR durchgängig kleinere Werte für die Linienstärken liefert.

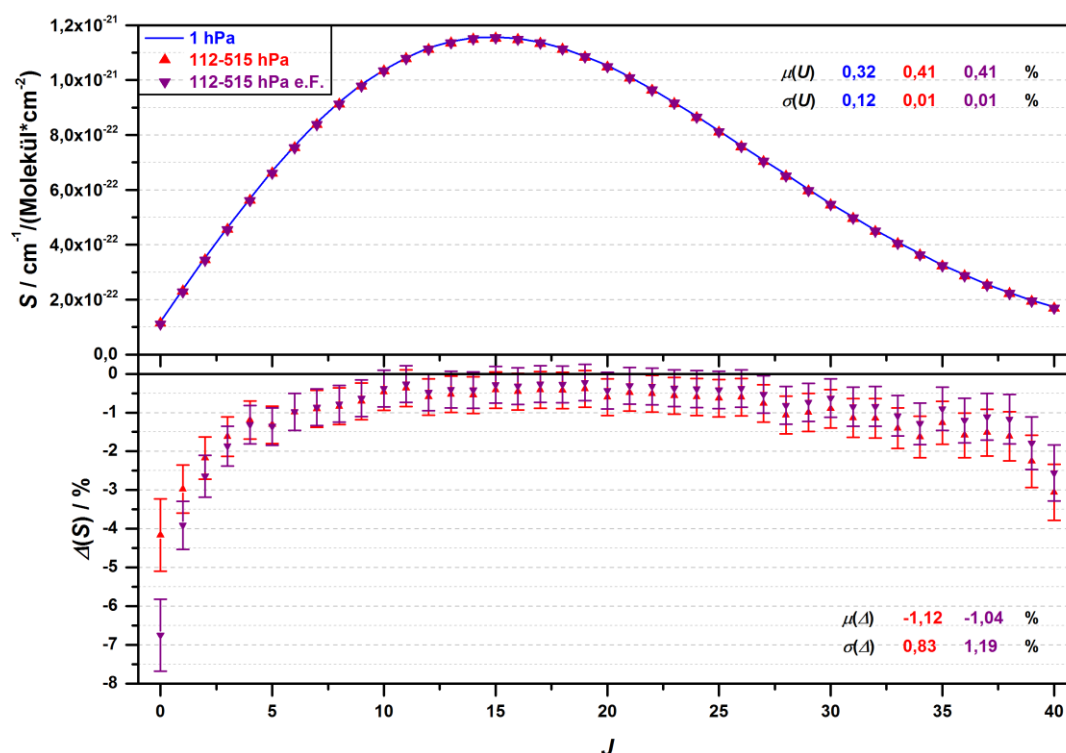


Abbildung 6-19. Vergleich der anhand von Messreihe I und II für 296 K bestimmten Linienstärken. Oberes Panel: Linienstärken in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten. Die Abkürzung „e.F.“ steht für „erweitertes Fit-Fenster“.

Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Verzerrung der beobachteten Linienprofile durch Profileffekte höherer Ordnung. Denn Linienstärken, welche unter solchen Voraussetzungen mit dem Voigt-Profil bestimmt werden, können in ihrer Größe unterschätzt werden [166,263–265]. Dies scheint sich bei den vorliegenden GLR-Ergebnissen zu bestätigen, weil die Fit-Ergebnisse, wie sie in den Abschnitten 6.1.1 und 6.3.1 beschrieben worden sind, auf eine Schmälerung der Profile durch GdR und auf das Vorliegen von Linienkopplung hindeuten.

Weshalb die Abweichungen eine Abhängigkeit von der Intensität des Übergangs zeigen, lässt sich an dieser Stelle nicht mit abschließender Sicherheit sagen. Mehrere Ursachen kommen unter den gegebenen Rahmenbedingungen grundsätzlich in Frage:

1. Nichtlinearität des Detektionssystems, da die Intensitätsmaxima der Linien relativ hohe Absorbanzwerte erreichen und die FTIR-Messungen mit denselben Spektrometer-Einstellungen (Detektor, Verstärker, etc.) gemessen wurden wie auch die Niederdruckspektren aus Messreihe II
2. Unzureichend berücksichtigter Einfluss von Nachbarlinien außerhalb des gewählten Fit-Fensters, denn die Abweichungen nehmen zu den Rändern hin zu
3. Inadäquate Anpassung der Basislinie, d.h. ein Basislinien-Offset in einem oder mehreren Spektren
4. Linienprofileffekte höherer Ordnung

Eine Nichtlinearität des Detektionssystems ist als Ursache auszuschließen, weil die größten Abweichungen bei den intensivsten Übergängen zu erwarten wären und die weniger intensiven Übergänge kaum beeinflusst werden sollten. Das Gegenteil ist hingegen zu beobachten. Hinsichtlich eines Beitrags der Nichtlinearität ist lediglich denkbar, dass die Linienstärken der intensivsten Übergänge (in etwa $J = 8$ bis $J = 26$) aus Messreihe I etwas zu gering ausfallen, weil ihre Absorbanzmaxima bis 1,98 reichen und somit fast von ähnlicher Größenordnung wie z. B. die aus der White-Zellenmessung bei 6 m Zelllänge, welche ihrerseits bis zu 2,21 betragen, liegen. Der instrumentelle Effekt könnte sich hier allerdings auch, zumindest teilweise, durch die GLR eliminiert haben.

Ein starker Einfluss der Nachbarlinien ist im mittleren Druckbereich aufgrund der intensiven Linienüberlappung sicherlich gegeben. Deshalb wurden bei den beiden Spektren mit der wesentlich größeren Linienüberlappung (408 hPa und 515 hPa) zwei zusätzliche Fits, bei denen der Bereich simulierter Nachbarlinien zu jeder Seite von 4 cm^{-1} auf 10 cm^{-1} erweitert wurde, unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt. Die daraus extrahierten Linienflächen wurden zusammen mit den Werten aus den Fits bei 112 hPa und 206 hPa aus Abschnitt 6.3.1 dazu benutzt, um einen neun Satz von GLRs durchzuführen und somit einen zusätzlichen Vergleichsdatensatz an Linienstärken zu bestimmen. Dieser ist zusammen mit den vorigen Ergebnissen in Tabelle 6-6 und Abbildung 6-19 aufgeführt. Sein Vergleich mit Messreihe II zeigt jedoch einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf der Ab-

weichungen, wie dieser auch bei den ursprünglichen GLR-Ergebnissen zu beobachten ist. Aus diesem Grund ist der Einfluss von Nachbarlinien als Ursache für den charakteristischen Verlauf der Abweichungen an dieser Stelle eher auszuschließen.

Auch ein Basislinien-Offset dürfte nach der Analyse der zusätzlichen Fits als mögliche Ursache unwahrscheinlicher werden, weil durch die neuen Fit-Bedingungen für die beiden hinsichtlich des Basislinien-Fits anspruchsvolleren Druckstufen auch andere Basislinien bestimmt wurden. Diesmal sogar in einem größeren Fit-Fenster, d.h. mit einer höheren Anzahl an Stützstellen. Die relativ geringe Änderung in den Linienstärken zeigt aber, dass die durchgeführten GLRs nur wenig auf Änderungen dieser Art reagieren. Die Linienstärken beider GLR-Datensätze liegen, bis auf den schwächsten analysierten Übergang R0, vollständig innerhalb ihrer erweiterten Unsicherheiten.

Es verbleiben Linienmodell-Effekte als mögliche Erklärung für die Unterschiede zwischen dem Stoß-Regime im mittleren Druckbereich und dem Doppler-Regime im Niederdruckbereich. Möglicherweise tritt hier aufgrund der Korrelation zwischen der angepassten Breite und Fläche eines Spektralübergangs eine Absorbanzabhängigkeit der Unterschätzung von Linienflächen in Erscheinung. Ebenso, wie für Lorentz-Breiten beschrieben [291], könnte die Unterschätzung der Linienflächen mit dem Voigt-Modell umso stärker ausfallen, je schwächer der Übergang ist, wenn die Linienform durch Profileffekte höherer Ordnung verzerrt wird. Dies scheint für den mittleren Druckbereich bei N₂O zuzutreffen.

Um Nachwirkungen in Form von Konzentrationsfehlern der Spezies seitens ungenau bestimmter Linienstärken bei Fernerkundungsmessungen zu vermeiden, wurden die Linienstärken aus Messreihe I deshalb im weiteren Verlauf verworfen und die Werte aus Messreihe II als Endergebnisse der Linienstärkenanalyse verwendet. Der gezeigte Vergleich beider Messreihen unterstreicht indes den enormen Einfluss der gewählten Messbedingungen auf die Endergebnisse und damit auch die immense Bedeutung einer gut ausgelegten Strategie zur Bestimmung von Linienparametern. So konnten mittels der gewählten Strategie Linienstärken bestimmt werden, die innerhalb ihrer erweiterten Unsicherheiten mit solchen aus der Bestimmung mithilfe anspruchsvollerer Linienmodelle übereinstimmen sollten.

Literaturvergleich

Abschließend wird zwischen den oben bestimmten, finalen Linienstärken aus Messreihe II und Literaturdaten ein Vergleich gezogen. Dieser soll nicht nur mit direkten Messungen in der 00⁰2-00⁰0-Bande, sondern auch mit den Werten, die als Referenz für die HITRAN-Datenbank [143] fungieren und hierdurch eine häufige Verwendung im Rahmen der Fernerkundung finden, durchgeführt werden. Zu den Vergleichsdaten gehören somit die Messungen von Daumont et al. [304] und von Toth [150] sowie dessen in die HITRAN-Datenbank [143] eingeflossene Berechnungen [149] (s. Kapitel 1). Außer den Messungen von Margolis [295], welche aufgrund ihrer geringen Auflösung an dieser

Stelle nicht berücksichtigt werden (s. a. Abschnitt 6.1.3), stellen die genannten Studien, nach bestem Wissen, die einzigen vorhandenen Literaturdaten für die untersuchte Bande dar.

Toth hatte seine Messwerte [150] aus der Modellierung von Linienflächen zwischen 1,3 hPa und 13,3 hPa mit dem Voigt-Profil erhalten. Hierfür wurden in seiner Studie insgesamt acht Druckstufen mit der Auflösung von $0,011\text{ cm}^{-1}$ im Spektralbereich von 3515 cm^{-1} bis 7800 cm^{-1} bei 296 K vermessen. Bei seinem berechneten Datensatz hatte Toth die Bandenstärke, das Übergangsdipolmoment und die F-Faktoren des 00^0_2 - 00^0_0 -Schwingungsübergangs mithilfe der genannten Messergebnisse [150] modelliert und auf Basis der erhaltenen Werte die Linienstärken von einzelnen Rotations-schwingungsübergängen berechnet. Bei den Messwerten werden individuelle Werte für die Unsicherheit der Linienstärken angegeben. Leider fehlen Angaben dazu, wie ihre Abschätzung zustande kam. Im Falle der Berechnungen, die auf diesen Messungen basieren, fehlt die Unsicherheitsangabe allerdings nahezu komplett. Wie auch beim Interpolationsmodell für die Eigenverbreiterungskoeffizienten (s. Abschnitt 6.1.3), wird in Referenz [150] lediglich von einer Standardabweichung der Differenzen zwischen Messung und Modell von 2,3 % berichtet. Letzteres, ebenso wie die individuellen Unsicherheiten bei den direkten Messungen, wurde hier als Standardunsicherheit seiner bestimmten Linienstärken interpretiert. Daumont et al. [304] hatten die Linienstärken ebenfalls überwiegend im Niederdruckbereich bei 1,0 hPa bis 36,2 hPa (sechs Druckstufen) mithilfe des Voigt-Linienmodells bestimmt. Deren benutzte Spektralauflösung lag bei $0,007\text{ cm}^{-1}$ bzw. $0,006\text{ cm}^{-1}$. Die Genauigkeit ihrer Linienstärken hatten sie pauschal zu 2,5 % und weniger abgeschätzt. Der angegebene Wert wurde beim durchgeführten Vergleich konservativ als Standardunsicherheit ihrer Daten interpretiert. In ihre Unsicherheitsbetrachtung flossen hierbei Beiträge aus Druck-, Temperatur- und Zelllängenmessung sowie der Bestimmung des 0 %-Transmissionslevels mit ein. Die mittleren erweiterten Unsicherheiten der Vergleichsdatensätze betragen somit 7,15 % (Messungen von Toth), 4,60 % (Berechnungen von Toth) und 5,00 % (Messungen von Daumont et al.). Die respektive Standardabweichung der Messwerte von Toth liegt bei 4,68 %.

Die Differenzen der Vergleichsstudien (s. a. Tabelle I - 3 im Anhang) zur vorliegenden Arbeit $\Delta(S)$ sind in Tabelle 6-7 aufgelistet. Abbildung 6-20 gibt einen grafischen Vergleich der unterschiedlichen Studien wieder. Die Gegenüberstellung zeigt, dass die Ergebnisse aller Studien innerhalb ihrer erweiterten Unsicherheiten übereinstimmen. Die vorliegende Arbeit ergänzt hierbei die vorhandenen Literaturdaten, weil bei Toth keine direkte Messung zum Übergang R0 vorliegt, während bei Daumont et al. die Messungen zu den Linien R24 und R40 fehlen. Außerdem ist bemerkenswerterweise festzustellen, dass die Unsicherheiten in der vorliegenden Studie trotz des wesentlich umfangreicheren Budgets signifikant geringer ausfallen, d.h. um den Faktor 5 bis 18, als bei den bisherigen HIT-RAN-Referenzdaten [143,149] sowie um den Faktor 25 bis 83 bzw. 6 bis 21 kleiner als bei den direkten Messungen von Toth [150] und Daumont et al. [304] sind.

Tabelle 6-7. Vergleich der für 296 K bestimmten Linienstärken mit den Messungen [150] und Berechnungen von Toth [149] sowie Messungen von Daumont et al. [304].

J	$\Delta(S)$	$U(\Delta(S))$	$\Delta(S)$	$U(\Delta(S))$	$\Delta(S)$	$U(\Delta(S))$
	(Toth Ber. - Mes.) / Mes.		(Toth Mes. - Mes.) / Mes.		(Daum. - Mes.) / Mes.	
1	%	%	%	%	%	%
0	1,12	4,72	-	-	-0,47	5,04
1	0,86	4,66	-4,08	3,87	-0,66	4,99
2	1,00	4,66	-6,91	18,62	-0,50	4,99
3	1,18	4,66	2,71	6,17	-0,33	4,99
4	1,36	4,67	0,77	4,04	-0,14	5,00
5	1,09	4,66	0,00	6,01	-0,37	4,99
6	1,23	4,66	3,39	4,14	-0,22	5,00
7	1,15	4,66	0,71	4,04	-0,30	4,99
8	1,09	4,66	5,22	4,22	-0,32	4,99
9	1,13	4,66	-0,01	10,00	-0,26	4,99
10	1,28	4,67	1,06	6,07	-0,16	5,00
11	1,25	4,66	0,69	4,04	-0,14	5,00
12	0,98	4,65	0,29	4,02	-0,36	4,99
13	1,00	4,65	4,31	4,18	-0,32	4,99
14	0,97	4,65	3,04	4,13	-0,41	4,99
15	1,03	4,65	5,26	21,05	-0,27	4,99
16	0,94	4,65	1,52	8,13	-0,36	4,99
17	0,89	4,65	2,79	6,17	-0,34	4,99
18	0,87	4,65	2,97	4,13	-0,38	4,99
19	0,85	4,65	2,80	4,12	-0,35	4,99
20	0,63	4,64	2,61	4,11	-0,51	4,98
21	0,76	4,64	2,09	4,09	-0,43	4,98
22	0,66	4,64	-1,57	7,88	-0,47	4,98
23	0,60	4,63	-3,45	19,31	-0,52	4,98
24	0,57	4,63	3,61	4,15	-	-
25	0,53	4,63	1,42	6,09	-0,54	4,98
26	0,57	4,63	6,02	6,37	-0,47	4,98
27	0,39	4,63	2,56	6,16	-0,63	4,98
28	0,08	4,61	-1,61	5,91	-0,91	4,96
29	0,23	4,62	3,90	6,24	-0,73	4,97
30	0,30	4,62	2,73	4,12	-0,62	4,98
31	0,02	4,61	1,37	10,14	-0,88	4,97
32	0,10	4,62	3,84	8,31	-0,79	4,97
33	-0,14	4,61	-2,61	5,85	-0,99	4,96
34	-0,37	4,60	5,37	21,08	-1,19	4,95
35	0,01	4,62	-1,51	9,86	-0,79	4,97
36	-0,28	4,60	-2,40	5,87	-1,07	4,96
37	0,00	4,62	-3,03	5,83	-0,74	4,98
38	-0,12	4,62	1,03	6,08	-0,83	4,98
39	-0,74	4,60	1,76	8,16	-1,40	4,96
40	-1,33	4,58	-0,11	6,02	-	-

Eine nähere Betrachtung der Abweichungen legt nahe, dass die Ergebnisse dieser Studie tendenziell zwischen den Berechnungen von Toth [149] und den Messungen von Daumont et al. [304] liegen, d.h. dass die Berechnungen, bis auf wenige Ausnahmen im Bereich hoher Rotationsquantenzahlen J , größere Werte liefern, während die Messwerte von Daumont et al. allesamt etwas geringer ausfallen. Die Abweichungen der Messwerte von Toth [150] streuen dagegen viel stärker als die beiden übrigen Datensätze, konsequenterweise jedoch überwiegend im positiven Bereich. Die mittleren Differenzen über alle 41 analysierten Übergänge sowie die respektiven Standardabweichungen betragen

1,22 % (Messungen von Toth), 0,58 % (Berechnungen von Toth) bzw. -0,54 % (Messungen von Daumont et al.) und 2,86, 0,61 bzw. 0,30 %.

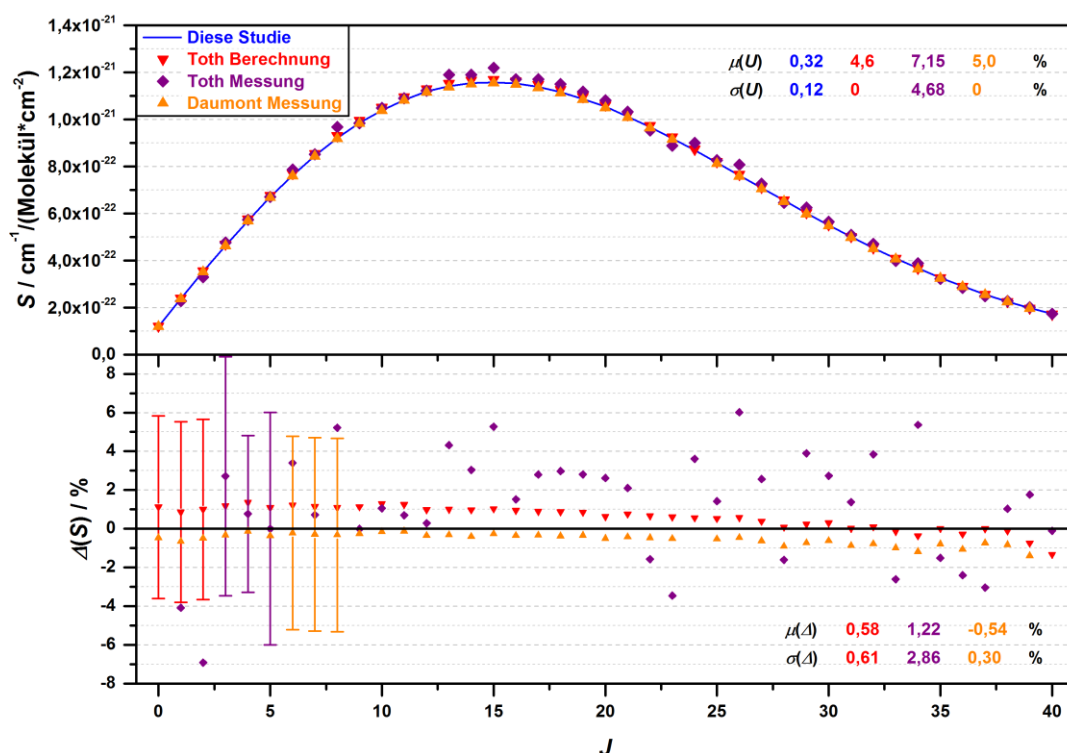


Abbildung 6-20. Vergleich der für 296 K bestimmten Linienstärken mit den Messungen [150] und Berechnungen von Toth [149] sowie Messungen von Daumont et al. [304]. Oberes Panel: Linienstärken in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise).

Die Ursache für diese, teilweise auch geringen, Offsets kann sehr vielfältig sein. Vor allem, weil die Linienstärken allesamt nicht durch eine lineare Regression, sondern durch direkte Berechnung aus gefitteten Linienflächen bestimmt wurden. Demnach kommen folgende Erklärungen für die beobachteten Offsets in Frage:

1. Inadäquate Anpassung der Basislinie bei der Modellierung der Spektren
2. Verwendung eines ungeeigneten Linienmodells
3. Einfluss der Lorentz-Breite auf die modellierten Linienflächen
4. Einfluss der Instrumentenfunktion auf die modellierten Linienflächen
5. Nicht berücksichtigte Probenverunreinigung und/oder Leckage
6. Ungenaue Druck-, Temperatur- und/oder Zelllängenmessung

Eine unzureichende Modellierung der Basislinie sollte bei allen Studien weitgehend auszuschließen sein, weil die Übergänge im vermessenen Druckbereich gut voneinander separiert sind und die FTIR-Spektren somit eine genügende Anzahl an Stützstellen für deren Anpassung bieten.

Zur Modellierung der Linienübergänge wurde in allen Studien das Voigt-Profil benutzt. Gemäß den in Abschnitt 6.3.1 erhaltenen Fit-Ergebnissen sollte es das gemessene Spektrum beim Druck um 1 hPa sehr genau beschreiben. Weil in den Vergleichsstudien aber auch höhere Drücke bis ca. 13,3 hPa (Toth) bzw. 36,3 hPa (Daumont et al.) vermessen wurden, kann das Linienmodell als Ursache nicht ganz ausgeschlossen werden. So wird z. B. bei Daumont et al. berichtet, dass eben bei 36,3 hPa signifikante Residuen bei der Linienanpassung erhalten wurden. Ein Fitten der Lorentz-Breiten, welche bei ihnen üblicherweise mithilfe der Eigenverbreiterungskoeffizienten von Toth [147] bestimmt wurden, lieferte keine nennenswerte Verbesserung, wohingegen die Benutzung des Modells harter Stöße von Rautian und Sobelman [163] zu geringeren Residuen führte [304]. Deshalb wurde die Residualstruktur von ihnen als Dicke-Schmälerung interpretiert und die Linienstärken in dem Fall unter Anpassung der Doppler-Breite des Voigt-Profils bestimmt. Inwieweit diese Zwischenergebnisse ihre individuellen Endergebnisse beeinflusst haben, lässt sich hier nicht beurteilen. Es ist auch schwierig zu sagen, ob die Schmälerung nicht schon bei einem kleineren von ihnen vermessenen Druck, wie z. B. 10,9 hPa, einsetzt, weil die Residuen in deren Arbeit mindestens bei 0,5 bis 1,0 % liegen. Im Vergleich hierzu betragen die Residuen in dieser Arbeit maximal 0,6 % des Absorbanzmaximums. Die eben erläuterte Überlegung ist ebenso auf die Messungen von Toth übertragbar, der auch eine Messung bei einem wesentlich höheren Druck von 13,3 hPa hatte [150]. Zur Güte der Fits fehlen bei ihm allerdings erneut die notwendigen Darstellungen und Details (s. a. Abschnitt 6.1.3), so dass sich kein abschließendes Urteil hierüber bilden lässt.

Bezüglich der Lorentz-Breiten der Übergänge wird bei Toth keine Auskunft gegeben, ob diese während der Fit-Prozedur auf Basis seiner Eigenverbreiterungsstudie [147] vorgegeben oder angepasst wurden. Daumont et al. hatten die Lorentz-Breiten auf Basis der eben genannten Eigenverbreiterungsstudie vorgegeben. In der vorliegenden Arbeit wurden dagegen die eigens gemessenen Koeffizienten zur Bestimmung von vorgegeben Lorentz-Breiten verwendet, welche die in Abschnitt 6.1.3 genannten Vorteile gegenüber dem Interpolationsmodell bieten. Somit kommen die Lorentz-Breiten als möglicher Beitrag zum beobachteten Offset in Frage.

Das gleiche wie bei der Detailinformation zu den durchgeführten Fits trifft bei Toth auch auf die Berücksichtigung der Instrumentenfunktion zu, wo schlicht Angaben fehlen. Seine aufgeführten Niederdruckspektren bei 1,3 hPa im Bereich der 00⁰2-00⁰0-Bande zeigen allerdings systematische Fit-Residuen von 1 % bis 2 % des jeweiligen Absorbanzmaximums auf [149], welches auf eine Vernachlässigung der Instrumentenfunktion hindeutet. Daumont et al. berücksichtigten diese dagegen durch eine Faltung des synthetischen Spektrums mit einer theoretischen Näherung, die sich aus der endlichen optischen Weglängendifferenz der Teilstrahlen im Interferometer und der Eingangsapertur ergibt, wobei letztere beim Fit-Prozess angenähert wurde. Demgegenüber steht die in dieser Arbeit mittels der LINEFIT-Software [238,293] bestimmte Instrumentenfunktion, bei der, aufgrund ihrer Ermittlungsmethode, auch weitere Effekte wie Phasenfehler und mechanische wie auch elektroni-

sche Effekte, die zur Abweichung der realen von der idealen Instrumentenfunktion führen, Berücksichtigung finden. Diese Näherung sollte die tatsächliche Instrumentenfunktion des verwendeten Spektrometers daher besser beschreiben als die Näherung in der Vergleichsstudie. Da aber bei beiden Methoden Abschätzungen zur Unsicherheit des Einflusses der Instrumentenfunktion nicht vorhanden sind, weil dies generell sehr schwierig ist und es hierfür im optimalen Fall mehrerer Bestimmungsmethoden sowie einer Langzeitstudie zur zeitlichen Stabilität der Instrumentenfunktion bedarf, kann auch der Aspekt einer unzureichenden Berücksichtigung keiner der beiden Studien eindeutig zugeschrieben werden. Der Vorteil dieser Arbeit gegenüber den anderen besteht aber gewiss darin, dass die Spektren hier mit einer wesentlich höheren Auflösung, d.h. um einen Faktor von 5,5 gegenüber Toth bzw. von 3 bis 3,5 gegenüber Daumont et al., gemessen wurden. Dadurch fällt auch der Einfluss der Instrumentenfunktion auf die Linienübergänge insgesamt geringer aus, welches ihre Bestimmung zugleich jedoch auch erschwert.

Angaben hinsichtlich der Berücksichtigung einer möglichen Probenverunreinigung, sei es z. B. durch Leckage, fehlen in beiden Vergleichsstudien, obgleich dies eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung von Linienstärken (s. Gleichung (15) in Abschnitt 2.2.2) spielt. Bei beiden wird nur die vom Hersteller spezifizierte Probenreinheit genannt, welche mit 99,9 % (Toth) bzw. $\geq 99,5$ % (Daumont et al.) geringer ausfallen und, vor allem bei Daumont et al., somit einen deutlich größeren Anlass zur Berücksichtigung geben als die mit einem N₂O-Volumenanteil von $\geq 99,999$ % hochreine Probe in der vorliegenden Arbeit (s. Abschnitt 4.2.1). Überdies wurde in der vorliegenden Studie die Leckage, welche anhand rückgeführter Druckwerte bestimmt wurde, in die Berechnung vom Stoffmengenanteil von N₂O einkalkuliert (s. Abschnitt 5.2).

Auch bei der Messung der Zustandsgrößen und der Zellenlänge bestehen Unterschiede zwischen den Studien. So werden bei Toth zwar Abschätzungen zur Unsicherheit des Drucks (0,5 %) und der Temperatur (0,5 K) gemacht, wie diese bestimmt wurden, wird aber nicht weiter spezifiziert. Eine Unsicherheitsabschätzung zur Zellenlänge fehlt hingegen komplett. Bei Daumont et al. werden zu allen drei Parametern Unsicherheiten berichtet (Druck 0,5 %, Temperatur 1 K, Zellenlänge 0,3 %). Details zu ihrer Abschätzung fehlen dort jedoch ebenso. Weiterhin ist noch festzustellen, dass die Messtemperatur bei Daumont et al. nicht immer bei 296 K, sondern bei einigen Messungen auch bis zu 2 K darunter lag, welches ebenfalls zu signifikanten Abweichungen in ihren Endergebnissen geführt haben könnte, da die notwendige Temperaturkorrektur nicht explizit erwähnt wird. Demgegenüber wurde die Temperaturkorrektur in der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Weiterhin sind sowohl die beiden Zustandsparameter Druck und Temperatur als auch die optische Länge der Messzelle rückgeführt worden.

Damit bleibt festzuhalten, dass alle in dieser Studie gemessenen Linienstärken mit den Ergebnissen aus den Vergleichsstudien innerhalb der erweiterten Unsicherheiten übereinstimmen. Die generierten Daten ergänzen die bisherigen Messungen bei den Übergängen R0 (Toth [150]) bzw. R24 und R40

(Daumont et al. [304]). Die mittleren Offsets zwischen den verglichenen Datensätzen betragen 1,22 % (Messungen von Toth), 0,58 % (Berechnungen von Toth) bzw. -0,54 % (Messungen von Daumont et al.). Eine eindeutige Ursache hierfür kann u. a. aufgrund von fehlender Detailinformation an dieser Stelle nicht ausfindig gemacht werden. Letzteres trifft vor allem auf die beiden Datensätze von Toth [149,150] zu, wo z. B. Angaben zum Fit der Lorentz-Breiten der Übergänge fehlen. Die Kritik an den Vergleichsstudien ist die zum Teil ungünstige Auslegung der Messstrategie durch Einbeziehung höherer Drücke als in der vorliegenden Arbeit sowie teilweise fehlende Angaben zu Unsicherheitsbeiträgen wie z. B. dem seitens der Leckage (alle Vergleichsstudien) und der Zelllänge (Toth) bzw. zur Ermittlungsmethode der Unsicherheiten wie z. B. beim Druck und der Temperatur (alle Vergleichsstudien) und Zelllänge (Daumont et al.). An dieser Stelle sind auch die von Daumont et al. verwendete Probe mit einer eher mäßigen Reinheit von 99,5 % sowie die bei ihnen um bis zu 2 K abweichende Messtemperatur und der von Toth nicht berücksichtigte Einfluss der Instrumentenverbreiterung, welcher besonders bei den niedrigen untersuchten Drücken zu erheblichen Abweichungen führen kann, zu nennen.

Dem stehen die um das 5,5-fache (Toth) bzw. 3- bis 3,5-fach (Daumont et al.) höhere verwendete Spektralauflösung einschließlich der Berücksichtigung der Instrumentenfunktion während der Anpassung der Linienflächen auf Basis der etablierten LINEFIT-Software [238,293] sowie die Verwendung einer mit $\geq 99,999$ % N₂O-Volumenanteil hochreinen Probe in der vorliegenden Studie gegenüber. Weiterhin stellen die beiden metrologisch rückgeführten Zustandsgrößen Druck und Temperatur wie auch die metrologisch rückgeführte optische Zelllänge die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der gewählten Messbedingungen sicher. Überdies ist auch das umfangreiche und detailliert beschriebene Unsicherheitsbudget dieser Arbeit u. a. mit Beiträgen seitens der Druck-, Temperatur- und Zelllängenmessung, der Bestimmung des Stoffmengenanteils und der Fit-Unsicherheit der Linienflächen hervorzuheben. Auch im Falle der Linienstärken wurde die Unsicherheit des Drucks und der Temperatur in Anlehnung an den GUM [155,156] ermittelt. Trotz des umfangreichen Budgets konnten die bisherigen Unsicherheiten der Linienstärken durch die vorliegende Studie um den Faktor 25 bis 83 (Messungen von Toth), 5 bis 18 (Berechnungen von Toth) bzw. 6 bis 21 (Messungen von Daumont et al.) gesenkt werden.

6.4. Luftverbreiterungskoeffizienten

6.4.1. Modellierung der gemessenen Spektren

Die Transmissionsspektren aus Messreihe III dienen der Bestimmung von Luftverbreiterungskoeffizienten für die Rotationsschwingungsübergänge R0 bis R40. Hierzu wurden sie im Rahmen von Voigt-Multilinen-Fits innerhalb der LISA-PTB-Software [297,298] modelliert. Die Anpassungen erfolgten analog zu denen in Abschnitt 6.3.1, wobei hier jedoch die Linienposition $\nu_0(T, p)$ und die

Lorentz-Breite $\Gamma_L(T, p)$ der Übergänge R0 bis R43 im Spektralfenster von 4417 cm⁻¹ bis 4445 cm⁻¹ gefittet wurden. Die Linienfläche $A_L(T, p)$ wurde dagegen, wie in Abschnitt 4.1.3 beabsichtigt, u. a. mithilfe der oben bestimmten, finalen Linienstärken aus Abschnitt 6.3.3 sowie $x_{\text{N}_2\text{O}}$ aus Tabelle 5-19 berechnet und beim Anpassungsprozess festgehalten. Absorptionsbeiträge seitens der luftverbreiteten Linienübergänge außerhalb des gewählten Fit-Fensters wurden erfasst, indem an dessen Rändern zusätzlich ein Bereich von 10 cm⁻¹ mithilfe von HITRAN-Liniendaten [143] simuliert wurde.

Die so durchgeführten Fits verliefen allerdings nicht wie erwartet und zeigten signifikante Abweichungen zwischen Messung und Modell in Form von Absorbanz-Offsets, die auf einen unzureichend genau bestimmten Stoffmengenanteil von N₂O hindeuteten. Hinweise darauf, dass die barometrische Bestimmung von $x_{\text{N}_2\text{O}}$ durch Mischungseffekte beeinflusst worden sein könnte, lieferte bereits schon der spezifische Verlauf der Druckaufzeichnungen, welches sich in Form eines lokalen Druckminimums zwischen dem Sorptions- und dem Leakage-Regime äußerte (s. Abbildung 5-15). Bei den Folgemessungen aus Messreihe III zeigte sich außerdem, dass ein Teil sorbierter Moleküle in die Gasphase übergang, nachdem das Sorptions-Desorptions-Gleichgewicht durch die Expansion des Gases zur Generierung eines neuen Probendrucks verschoben worden war. Konsequenterweise bedeutet dies, dass Gleichung (58) als Näherung zur Bestimmung von $p_{\text{N}_2\text{O}}$ nicht mit der erforderlichen Genauigkeit zutrifft und sich infolgedessen abweichende Werte für $x_{\text{N}_2\text{O}}$ ergeben.

Aus diesem Grunde sollte $x_{\text{N}_2\text{O}}$ alternativ durch Pseudo-Konzentrations-Fits bestimmt werden: Hierzu wurde zunächst jede Druckstufe mit unterschiedlich vorgegebenen Werten für $x_{\text{N}_2\text{O}}$ in Abständen von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/mol um den jeweiligen Wert aus der barometrischen Bestimmung gefittet (insgesamt 9 bis 13 Fits pro Druckstufe). Anschließend wurden die aus den Fit-Ergebnissen extrahierten Werte für die gewichtete Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum χ^2 im Hinblick auf ihr Minimum analysiert, um so den tatsächlichen Stoffmengenanteil zu bestimmen. Hierfür wurden sie in Abhängigkeit von $x_{\text{N}_2\text{O}}$ mithilfe einer Parabel der Form $\chi^2 = k_1 \cdot (x_{\text{N}_2\text{O}} - k_2)^2 + k_3$ angenähert und die bestimmten Modellparameter schließlich dazu benutzt, um den $x_{\text{N}_2\text{O}}$ -Wert zum geringsten χ^2 -Wert ausfindig zu machen. Letzterer entspricht direkt dem Parabel-Parameter k_2 . Abbildung 6-21 vermittelt einen Eindruck von einem typischen Verlauf (1296 hPa) von χ^2 , welcher durch die gezeigte Parabel sehr genau beschrieben wird und somit verlässliche Werte für den tatsächlichen Stoffmengenanteil liefern sollte. Die Standardunsicherheit von $u(x_{\text{N}_2\text{O}})$ folgt aus der durchgeführten Kurvenanpassung. Die Darstellungen zu den restlichen Pseudo-Konzentrations-Fits befinden sich im Anhang (Abbildung J - 1 bis Abbildung J - 6).

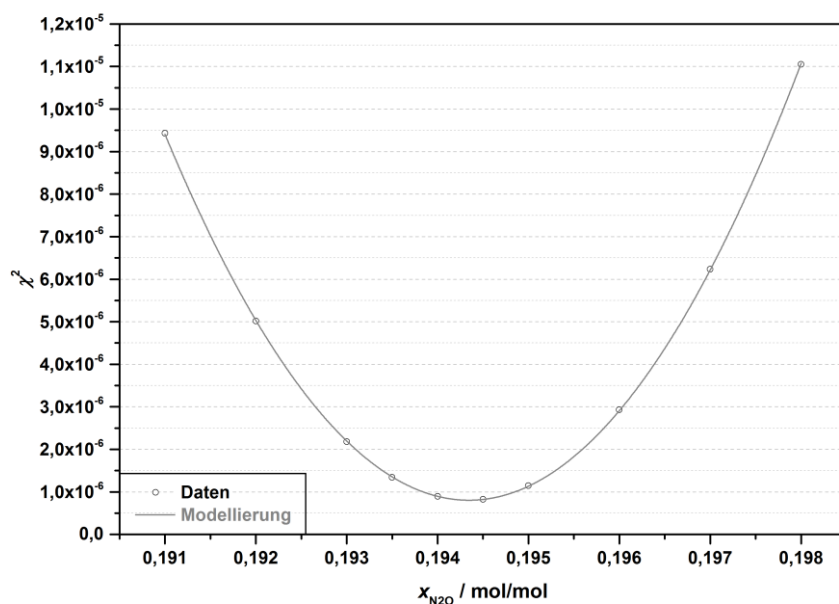


Abbildung 6-21. Modellierung der Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum für 1296 hPa in Abhängigkeit vom N₂O-Stoffmengenanteil.

Die aus den Pseudo-Konzentrations-Fits erhaltenen Werte für x_{N_2O} werden zusammen mit den daraus resultierenden Partialdrücken p_{N_2O} und p_{Luft} , welche unter Anwendung des Gesetzes von Dalton errechnet wurden, in Tabelle 6-8 präsentiert und mit den Ergebnissen aus der barometrischen Bestimmung verglichen. Die Gegenüberstellung zeigt relative Differenzen $\Delta(x_{N_2O})$, berechnet nach $((\text{Pseudo-Konzentrations-Fit} - \text{Barometrischer Ansatz}) / \text{Barometrischer Ansatz})$, bis 2,48 % sowie ihre erweiterte Unsicherheit $U(\Delta(x_{N_2O}))$ und bestätigt somit den Einfluss von Mischungseffekten und der Verschiebung des Sorptions-Desorptions-Gleichgewichts, welche anhand des Druckverlaufes selbst nicht quantifiziert werden konnten.

Tabelle 6-8. Vergleich der Stoffmengenanteile aus dem Pseudo-Konzentrations-Fit mit der Bestimmung aus dem barometrischen Ansatz.

p	x_{N_2O}	$u(x_{N_2O})$	p_{N_2O}	$u(p_{N_2O})$	p_{Luft}	$u(p_{Luft})$	$\Delta(x_{N_2O})$	$U(\Delta(x_{N_2O}))$
hPa	mol/mol	10^{-6} mol/mol	hPa	hPa	hPa	hPa	%	%
204,03	0,2023948	1,8	41,29	0,03	162,74	0,14	1,34096	0,41453
305,62	0,2024009	1,8	61,86	0,04	243,76	0,18	1,12446	0,36883
506,24	0,1956824	3,1	99,06	0,05	407,18	0,21	-1,22154	0,26212
722,81	0,1996835	1,2	144,33	0,07	578,48	0,29	-0,33185	0,27902
902,98	0,1932901	2,4	174,54	0,09	728,44	0,36	-2,47934	0,24807
1105,27	0,1934985	2,8	213,87	0,10	891,40	0,40	-2,37853	0,23391
1295,74	0,1943453	1,8	251,82	0,11	1043,92	0,44	-1,95130	0,20118

Deshalb wurden die Modellierungen im Folgenden mit x_{N_2O} -Werten aus den Pseudo-Konzentrations-Fits nochmals ausgeführt. Die daraus resultierenden Anpassungen sind im oberen Panel von Abbildung 6-22 beispielhaft für die Druckstufen von 306 hPa, 723 hPa und 1296 hPa einschließlich aller Residuen im unteren Panel der Darstellung veranschaulicht.

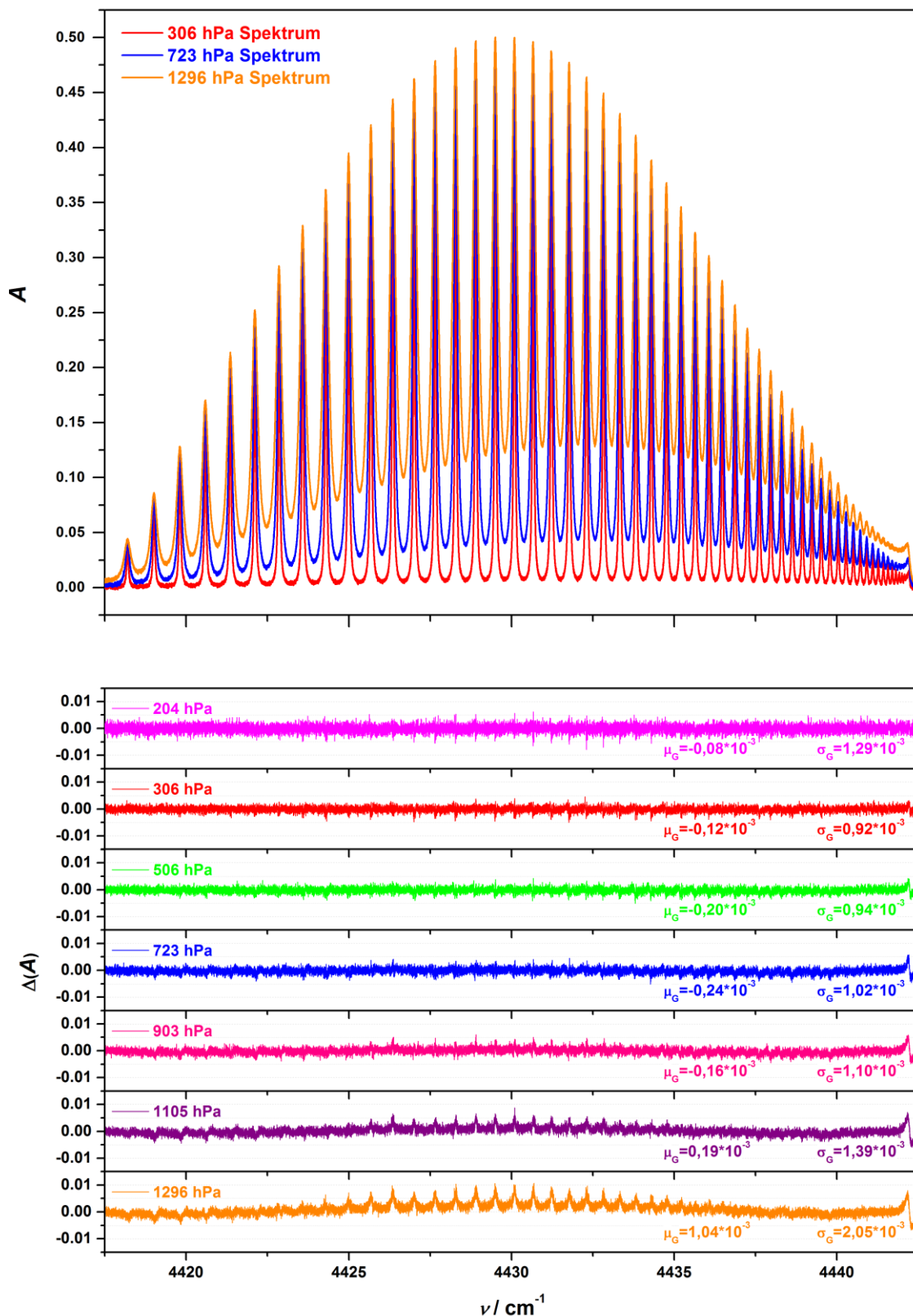


Abbildung 6-22. Überblick zur Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 306 hPa, 723 hPa und 1296 hPa. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.

Die einzelnen Darstellungen hierzu sind im Anhang (Abbildung F - 11 bis Abbildung F - 17) zu sehen, wobei das S/R-Verhältnis der Linienübergänge von etwa 34 (R0 bei 204 hPa) bis 493 (R16 bei 903 hPa) reicht. Die Fits der Messungen bei 204 hPa bis 903 hPa sind alle zufriedenstellend verlaufen: Die Residuen der untersuchten Übergänge liegen nahezu alle um 1,5 % und darunter, ihr P/P-Verhältnis beträgt somit etwa 67 und mehr, wobei sich die A_M über einen Bereich von 0,04 bis 0,47 erstrecken.

Die detaillierte Darstellung für die Übergänge R24 bis R26 in Abbildung 6-23 zeigt, dass auch bei luftverbreiterten Übergängen die typische W-Struktur als Residuum zur Voigt-Profil-Modellierung auftritt. Ihre Beobachtung ist unter Einbeziehung der bereits in Abschnitt 6.1.1 erwähnten Ergebnisse von Loos et al. [230] für die Fundamentale des hier untersuchten Rotationsschwingungsüberganges als Nachweis für eine Profilschmälerung durch Geschwindigkeitsabhängigkeit der Relaxationsraten zu werten. Eine Asymmetrie, welche spiegelbildlich zum Absorbanzmaximum des R-Zweigs verläuft und mit dem Druck der Probe zunimmt, ist auch beim N₂O-Luft-Gemisch in den einzelnen Residuen zu beobachten und dürfte eine Kopplung von benachbarten Übergängen als Ursache haben.

Die beiden bisher ausgelassenen Fits bei 1105 hPa und 1296 hPa zeigen trotz der korrigierten Stoffmengenanteile signifikante systematische Abweichungen vom Modell (s. Abbildung 6-23): Neben der verstärkten Asymmetrie durch Linienkopplung, sind in den Residuen auch Absorbanz-Offsets zu beobachten. Hierdurch sinkt das P/P-Verhältnis sogar bis auf einen Wert von 11 für den schwächsten unter den analysierten Übergängen R0 bei 1296 hPa. Bei den intensiven Linien in der Zweigmitte sind die Offsets positiv, bei den schwächeren Linien an den Zweigrändern negativ. Diese Residualgesamtstruktur ergibt sich durch die Minimierung der Summe der quadrierten Abweichungen und ist die Folge davon, dass bei der Linienkopplung, wie sie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben worden ist, die Intensität von fernen Linienflügeln abnimmt, während die Linienzentren an Intensität gewinnen [162]. Die Überlagerung einzelner Linien führt dann zur Steigerung der Linienintensitäten in der Zweigmitte und zu einer gleichzeitigen Schmälerung des gesamten Zweigs.

Die angepassten Lorentz-Breiten und ihre Standardunsicherheiten werden im Anhang (Tabelle G - 5) gezeigt. Einen Überblick über ihre erweiterten relativen Unsicherheiten gibt Abbildung 6-24. Die durchschnittliche erweiterte Unsicherheit deckt hier einen Bereich von 0,13 % (903 hPa) bis 0,33 % (204 hPa) mit dazugehörigen Standardabweichungen von 0,09 % bzw. 0,24 % ab. Der Mittelwert über alle Drücke beträgt 0,19 %, die Standardabweichung über die dargestellten Mittelwerte 0,09 %. Beim später ausgewählten Analysebereich (s. Abschnitt 6.4.2) belaufen sich beide zu 0,22 % bzw. 0,10 %.

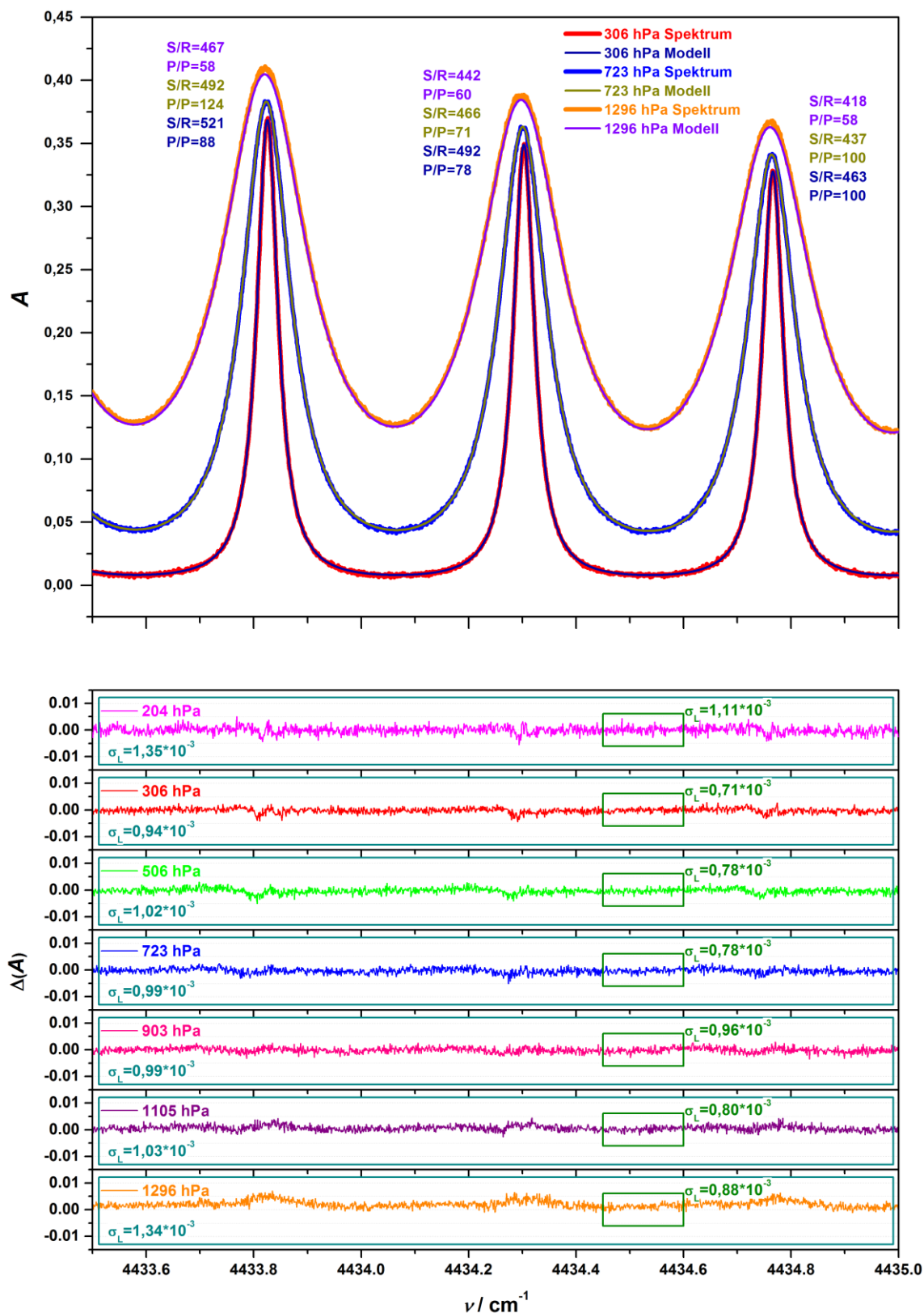


Abbildung 6-23. Detaillierter Blick auf die Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe III im Spektralbereich der Übergänge R24 bis R26. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 306 hPa, 723 hPa und 1296 hPa. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.

Die Mittelwerte und die Standardabweichungen sind somit etwas geringer als bei den Anpassungen zu reinem N₂O in Abbildung 6-3, obgleich wegen des schlechteren S/R-Verhältnisses bei der verdünnten Probe eher größere Unsicherheiten und auch eine stärkere Streuung ihrer Werte zu erwarten wären. Letzteres wird jedoch durch die Tatsache, dass die Linienflächen der Übergänge vorgegeben sind und somit eine geringere Anzahl an freien Fit-Parametern vorliegt, kompensiert.

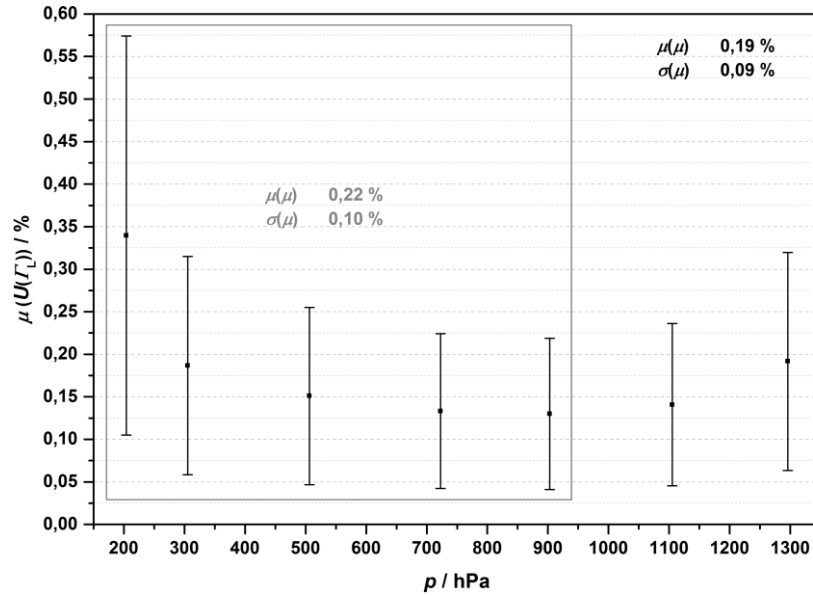


Abbildung 6-24. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Lorentz-Breiten aus den Fits zu Messreihe III über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probedruck.

6.4.2. Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten

Die in Abschnitt 6.4.1 modellierten Lorentz-Breiten $\Gamma_L(T, p)$ dienen der Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten γ_{Luft} der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Im Verlauf ihrer Auswertung mussten sie zunächst um den Beitrag der Eigenverbreiterung $\Gamma_{\text{N}_2\text{O}}(T, p_{\text{N}_2\text{O}})$ korrigiert werden, um so den Anteil der Verbreiterung durch die Luftmoleküle $\Gamma_{\text{Luft}}(T, p_{\text{Luft}})$ zu ermitteln. Dies geschah gemäß Gleichung (86), welche sich mithilfe von Gleichung (21) aus Abschnitt 2.2.3 hierfür ergibt.

$$\Gamma_{\text{Luft}}(T, p_{\text{Luft}}) = \Gamma_L(T, p) - p_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{N}_2\text{O}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_S(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})} \quad (86)$$

Die Korrektur erfolgte anhand der eigens gemessenen Werte für $\gamma_{\text{N}_2\text{O}}$ aus Abschnitt 6.1.3, wie dieses bei der Auslegung der Auswertungsstrategie in Abschnitt 4.1.3 beabsichtigt wurde. Beim Temperaturkoeffizienten $n_S(\gamma_{\text{N}_2\text{O}})$ wurde hierbei, wie in Abschnitt 6.1.2, von einem Wert von 0,5 und einer Standardunsicherheit von 0,75 ausgegangen.

Die korrigierten Lorentz-Breiten $\Gamma_{\text{Luft}}(T, p_{\text{Luft}})$ wurden hiernach analog zu Gleichung (75) auf die Temperatur von 296 K umgerechnet. Der Temperaturkoeffizient der Luftverbreiterung $n_S(\gamma_{\text{Luft}})$

wurde gemäß seiner Herleitung [162] konstant zu 0,5 mit einer Standardunsicherheit von 0,75 angenommen. Die Standardunsicherheit der resultierenden Lorentz-Breiten $u(\Gamma_{\text{Luft}}(T_0, p_{\text{Luft}}))$ wurde, ebenso wie die Standardunsicherheit $u(\Gamma_{\text{Luft}}(T, p_{\text{Luft}}))$ zuvor, mittels Gaußscher Unsicherheitsfortpflanzung ermittelt.

Die umgerechneten Lorentz-Breiten $\Gamma_{\text{Luft}}(T_0, p_{\text{Luft}})$ wurden schließlich dazu benutzt, um, analog zu Gleichung (76) aus Abschnitt 6.1.2, GLRs in Abhängigkeit des Partialdrucks der Luft p_{Luft} (in atm) zur Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten γ_{Luft} durchzuführen. Aufgrund der unzureichenden Modellierung bei den beiden höchsten Druckstufen (s. Abschnitt 6.4.1) wurde in diesem Rahmen allerdings nur der Bereich von 204 hPa bis 903 hPa ausgewertet. Abbildung 6-25 vermittelt einen Eindruck von den linearen Anpassungen (s. a. Abbildung H - 13 bis Abbildung H - 16 im Anhang).

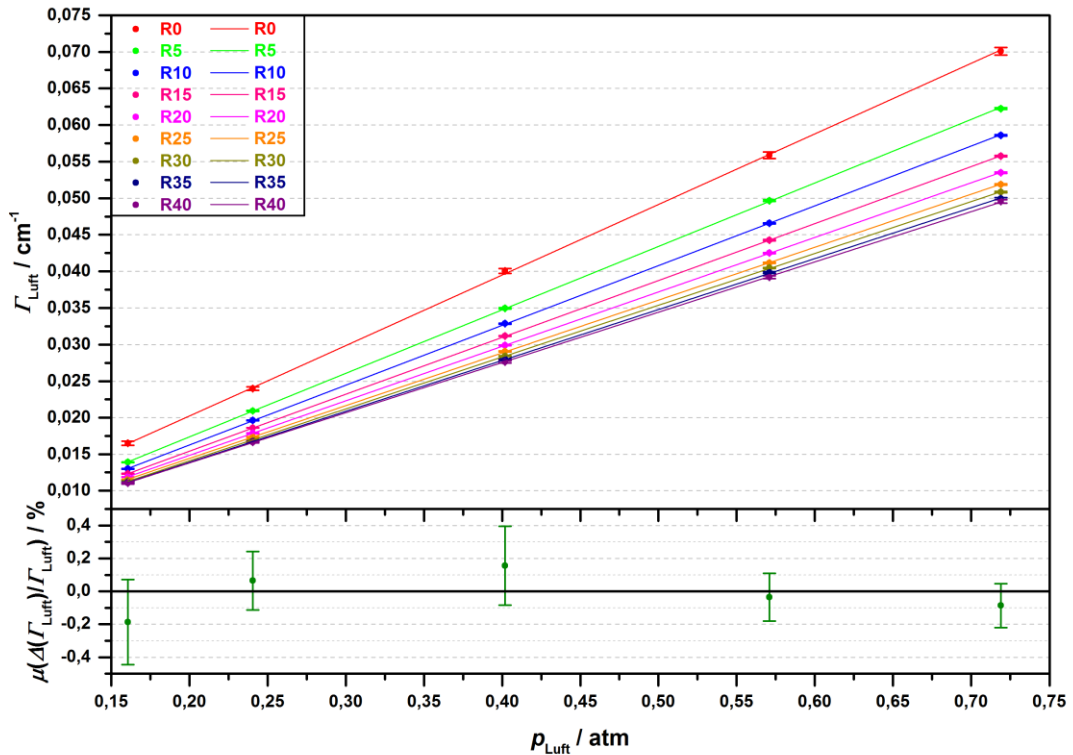


Abbildung 6-25. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite seitens der Luftverbreiterung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Partialdruck der Luft. Unteres Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung.

Die Darstellung zeigt einen zufriedenstellenden Verlauf der Regressionen: Das Modell beschreibt die weitaus überwiegende Anzahl der Messpunkte innerhalb deren erweiterter Unsicherheit. Die mittleren Abweichungen belaufen sich auf weniger als 0,19 %. Die Werte, wie auch die dazugehörigen Standardabweichungen, sind von ähnlicher Größenordnung wie bei den GLRs zur Bestimmung

der Eigenverbreiterungskoeffizienten (s. Abbildung 6-4). Der geringe Betrag der Modellabweichungen verweist auf die Korrelation der angepassten Lorentz-Breite mit der Linienfläche und ist deshalb eine Folge der festgelegten Linienflächen der individuellen Übergänge, denen, unabhängig vom Druck, stets dieselbe gemessene Linienstärke zugrunde liegt. Die druckabhängige Krümmung des Residualverlaufs dürfte neben der statistischen Messunsicherheit vor allem auch Linienprofileffekten höherer Ordnung zugeschrieben werden. Der Mittelwert und die Standardabweichung der Achsenabschnitte aus den GLRs belegen mit $-0,14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1,84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ auch in diesem Fall die Güte des verwendeten Modells sowie die konstanten Bedingungen.

6.4.3. Luftverbreiterungskoeffizienten und Literaturvergleich

Die in Abschnitt 6.4.2 für die Referenztemperatur ermittelten Luftverbreiterungskoeffizienten γ_{Luft} sind zusammen mit ihren erweiterten Unsicherheiten $U(\gamma_{\text{Luft}})$ in Tabelle 6-9 wiedergegeben. Die Werte umspannen insgesamt einen Bereich von 0,21 % (R15) bis 0,90 % (R0). Deren Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung betragen 0,29 % bzw. 0,13 %. Die abgeschätzten Unsicherheiten sind damit mit denen der Eigenverbreiterungskoeffizienten aus Abschnitt 6.1.3 vergleichbar. Dies war auch so zu erwarten, weil die durchgeführten GLRs von ähnlicher Güte sind.

Die, nach bestem Wissen, bis dato einzigen in der Literatur vorhandenen Datensätze zu Luftverbreiterungskoeffizienten in der 00⁰2-00⁰0-Rotationsschwingungsbande sind die Ergebnisse von direkt in der Bande durchgeführten Messungen und ein auf derselben Studie basierender berechneter Datensatz von Toth [148]. Die dazugehörigen FTIR-Spektren hatte er bei drei unterschiedlichen Druckstufen im Bereich von 389 hPa bis 655 hPa mit einer Auflösung von $0,011 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die berechneten Koeffizienten resultieren aus einer Mittelung der Luftverbreiterungskoeffizienten von über 500 vermessenen Übergängen im Spektralbereich von 1800 cm^{-1} bis 4800 cm^{-1} für gleiche Rotationsquantenzahlen und einer darauffolgenden Glättung, wie dies auch schon bei den Eigenverbreiterungskoeffizienten praktiziert wurde. Diese interpolierten Werte dienen als Referenz für die in der HITRAN-Datenbank [143] gelisteten Luftverbreiterungskoeffizienten (s. Kapitel 1). Zum Interpolationsmodell wird berichtet, dass nur die gemessenen Luftverbreiterungskoeffizienten mit einer Unsicherheit von $0,002 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ und weniger darin berücksichtigt wurden. Die Unsicherheit seiner Messwerte hatte Toth während dessen anhand der Variation der Koeffizienten aus den Auswertungen bei unterschiedlichem Druck abgeschätzt. Diese Angaben, ebenso wie die angegebene Unsicherheit der für das Interpolationsmodell basisbildenden Koeffizienten von $0,002 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, wurden an dieser Stelle als Standardunsicherheit des jeweiligen Vergleichsdatsatzes eingestuft. Die erweiterten Unsicherheiten der Messwerte und des Interpolationsmodells von Toth betragen somit im Mittel 4,19 % bzw. 5,22 %, während die dazugehörigen Standardabweichungen der Einzelwerte bei 3,31 % bzw. 0,47 % liegen.

Die zwei beschriebenen Vergleichsdatensätze (s. a. Tabelle I - 4 im Anhang) [148] sind den in dieser Arbeit gemessenen Luftverbreiterungskoeffizienten in Tabelle 6-9 gegenübergestellt. Die Gegenüberstellung ist zudem in Abbildung 6-26 veranschaulicht.

Tabelle 6-9. Vergleich der für 296 K bestimmten Luftverbreiterungskoeffizienten mit den Messungen und dem Interpolationsmodell von Toth [148].

J	γ_{Luft}	$U(\gamma_{\text{Luft}})$	$\Delta(\gamma_{\text{Luft}})$	$U(\Delta(\gamma_{\text{Luft}}))$	$\Delta(\gamma_{\text{Luft}})$	$U(\Delta(\gamma_{\text{Luft}}))$
	Messung		(Toth Gl. - Mes.) / Messung		(Toth Mes. - Mes.)/Mes.	
1	$10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%	%	%	%	%
0	9,636	0,89	-0,60	4,25	-	-
1	9,262	0,47	1,33	4,34	4,19	7,57
2	9,013	0,35	2,12	4,45	-1,25	13,32
3	8,876	0,29	1,80	4,52	0,05	4,52
4	8,778	0,26	1,16	4,56	1,39	9,12
5	8,683	0,24	0,60	4,61	0,77	9,22
6	8,566	0,23	0,40	4,68	2,15	9,34
7	8,457	0,22	0,20	4,74	1,34	1,20
8	8,373	0,22	-0,20	4,78	-1,12	2,40
9	8,269	0,21	-0,25	4,84	-0,59	2,19
10	8,175	0,21	-0,35	4,90	0,42	1,48
11	8,084	0,21	-0,38	4,95	-1,04	5,94
12	7,997	0,21	-0,39	5,01	-0,96	1,76
13	7,907	0,21	-0,27	5,06	0,04	2,29
14	7,841	0,21	-0,41	5,11	0,24	3,07
15	7,780	0,21	-0,53	5,15	-1,80	1,56
16	7,709	0,21	-0,46	5,19	1,05	1,31
17	7,641	0,21	-0,35	5,24	-0,67	2,63
18	7,564	0,21	-0,07	5,29	-0,18	1,08
19	7,509	0,21	-0,03	5,33	-0,25	2,67
20	7,456	0,21	0,03	5,37	-0,88	1,36
21	7,419	0,21	-0,08	5,40	1,36	1,63
22	7,364	0,21	0,10	5,44	-0,32	1,11
23	7,316	0,22	0,23	5,47	-0,90	3,29
24	7,266	0,22	0,42	5,51	-0,22	4,96
25	7,227	0,22	0,50	5,54	0,59	1,40
26	7,194	0,23	0,53	5,56	0,36	1,14
27	7,163	0,23	0,56	5,59	-1,30	2,80
28	7,153	0,24	0,32	5,60	-1,02	2,81
29	7,123	0,25	0,40	5,62	-1,02	1,43
30	7,090	0,26	0,52	5,65	-1,27	3,68
31	7,049	0,27	0,79	5,68	-1,84	2,57
32	7,023	0,28	0,86	5,70	-1,76	8,55
33	7,008	0,30	0,80	5,72	-4,82	4,29
34	6,995	0,32	0,72	5,73	-3,50	11,44
35	6,966	0,34	0,88	5,75	0,92	5,18
36	6,931	0,37	1,12	5,78	-0,74	2,62
37	6,940	0,40	0,75	5,78	2,30	8,65
38	6,927	0,45	0,69	5,79	-2,27	8,67
39	6,947	0,49	0,17	5,78	0,04	2,92
40	6,874	0,55	1,01	5,85	-	-

Aus dem oberen Panel der gezeigten Darstellung geht hervor, dass die Datensätze, bis auf die Übergänge R15 und R33, bei denen keine Überschneidung der Unsicherheitsbereiche der jeweiligen Messwerte vorliegt, vollständig miteinander übereinstimmen. Wie schon bei der Eigenverbreiterung in Abschnitt 6.1.3 festgestellt, bestätigt auch die vorliegende, unabhängige Studie hiermit, dass die

Luftverbreiterungskoeffizienten im Rahmen ihrer abgeschätzten Unsicherheiten unabhängig vom Schwingungszustand des Moleküls sind.

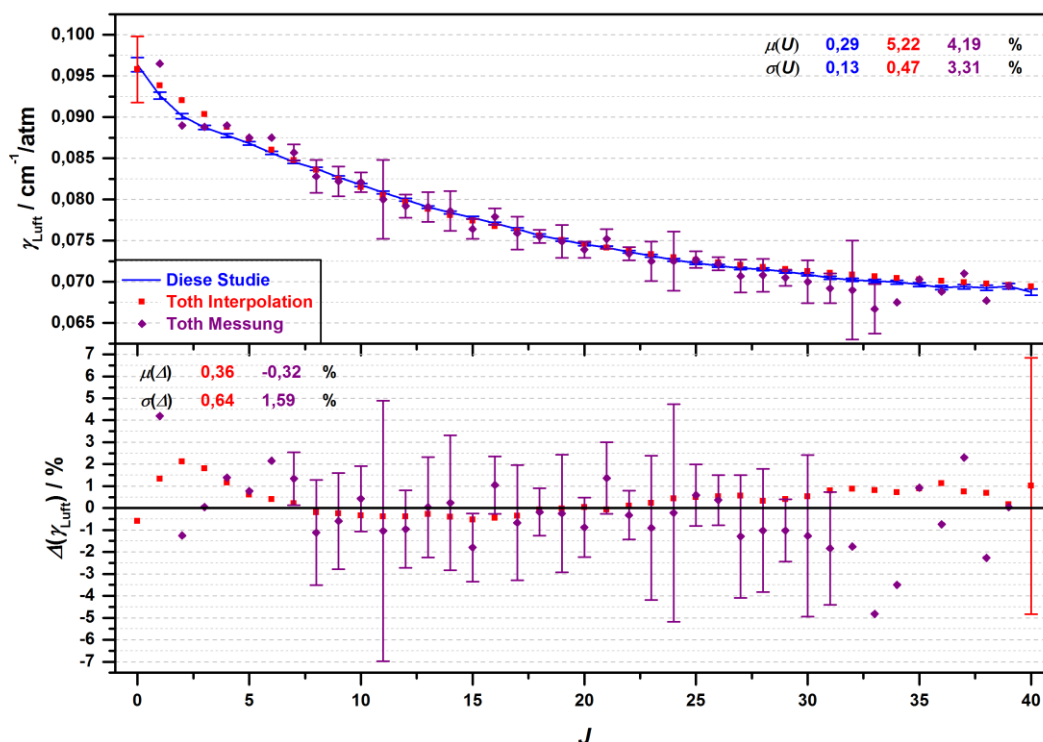


Abbildung 6-26. Vergleich der für 296 K bestimmten Luftverbreiterungskoeffizienten mit den Messungen und dem Interpolationsmodell von Toth [148]. Oberes Panel: Luftverbreiterungskoeffizienten und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise) in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise).

Die verhältnismäßig geringen mittleren Abweichungen der beiden Vergleichsdatensätze zur vorliegenden Studie, welche durchschnittlich bei -0,32 (Messung) bzw. 0,36 % (Interpolationsmodell) mit Standardabweichungen der Einzelwerte von 1,59 bzw. 0,64 % liegen, lassen sich, wie auch die bei den Eigenverbreiterungskoeffizienten und Linienstärken beobachteten Differenzen (s. Abschnitte 6.1.3 bzw. 6.3.3), auf mehrere mögliche Ursachen zurückführen. Letztere sind zum Teil mit den beschränkten Unsicherheitsangaben in der hier genannten Vergleichsstudie verbunden. Hierzu zählen möglicherweise eine inadäquate Modellierung der Basislinie in den Spektren, eine unzureichende Berücksichtigung der Instrumentenverbreiterung, eine ungenaue Druck- und Temperaturmessung, sowie ein ungenau bestimmter Stoffmengenanteil von N₂O.

Zur Güte der durchgeführten Fits und der Berücksichtigung der Instrumentenverbreiterung fehlen auch in der hier vorliegenden Literaturstudie detaillierte Angaben. Eine Kalibrierung der Widerstandsthermometer wird auch hier nicht erwähnt, so dass von nicht kalibrierten Sensoren auszugehen ist. Bei den Drucksensoren wird zwar von einer Kalibrierung gegen ein Quecksilbermanometer berichtet, welche aber nicht rückgeführt auf die SI-Einheiten zu sein scheint. Zur Bestimmung des

Stoffmengenanteils wird berichtet, dass dieser barometrisch bestimmt worden war und durch Modellierungen mithilfe bekannter Linienstärken aus Referenz [147] überprüft wurde. Angaben, wie gut die Übereinstimmung war, fehlen jedoch. Im Hinblick auf die eigenen Beobachtungen aus Abschnitt 5.1.3, wären bei der barometrischen Bestimmung nämlich Mischungseffekte, welche die Bestimmung der tatsächlichen Partialdrücke insgesamt erschweren sollten, zu erwarten. Allerdings könnten diese bei Toth auch von geringerer Bedeutung sein, weil die Proben mit Stoffmengenanteilen von 0,0165 bis 0,0275 mol/mol wesentlich verdünnter sind als in der vorliegenden Arbeit (s. Tabelle 6-8).

Eine weitere mögliche Ursache für die relativ geringen beobachteten Abweichungen ist die Absorbanzabhängigkeit der möglichen Unterschätzung von Lorentz-Breiten verschmälter Übergänge [291], welche schon bei der Eigenverbreiterung und bei den Linienstärken (s. Abschnitt 6.1.3 bzw. 6.3.3) in Frage kam, obgleich die starke Streuung der Differenzen zwischen den beiden gemessenen Datensätzen dies im hier gegebenen Fall eher ausschließt. Diese Erklärung kommt also höchstens für das Interpolationsmodell infrage, wo die Differenzen einen eher systematischen Verlauf als eine zufällige Streuung zeigen.

Im diskutierten Zusammenhang ist überdies noch hinzuzufügen, dass Toth von einer Abweichung zwischen den gemessenen Luftverbreiterungskoeffizienten und dem geglätteten Wert für den Übergang R₀ von etwa 2 % berichtet [148]. Es ist deshalb durchaus möglich, dass das „Abknicken“ zu negativen Differenzen mit sinkendem J in Abbildung 6-26 durch die Unzulänglichkeit der Glättungsfunktion zur Beschreibung der Koeffizienten für Übergänge mit kleiner Rotationsquantenzahl bedingt ist.

Schließlich scheint ein wesentlicher Unterschied der vorliegenden Arbeit zu der Vergleichsstudie zu sein, dass die Modellierung der Lorentz-Breiten hier mit vorgegebener Linienfläche durchgeführt wurde. In Anbetracht dessen, dass die gemessenen Linienstärken die Realität gut beschreiben sollten und das Voigt-Profil die Linienfläche bei Vorliegen von Effekten höherer Ordnung möglicherweise unterschätzt [166,263–265], sind aufgrund der Korrelation der angepassten Breite des Übergangs mit seiner Fläche auch Differenzen in den erhaltenen Lorentz-Breiten zu erwarten.

Abschließend kann festgehalten werden, dass außer der jeweils gemessenen Werte für die Übergänge R₁₅ und R₃₃ eine vollständige Übereinstimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten aus der vorliegenden Studie mit denen aus der direkten Messung wie auch mit dem Interpolationsmodell von Toth [148] gegeben ist. Dies bestätigt die Gültigkeit des Interpolationsmodells innerhalb der gegebenen Unsicherheiten. Die in dieser Arbeit gemessenen Luftverbreiterungskoeffizienten wurden jedoch mit einer 5,5-fach höheren Spektralauflösung wie auch mithilfe der robusteren GLR-Auswertungsmethode über einen nahezu doppelt so großen atmosphärischen Druckbereich bestimmt. Weiterhin konnte hier ein weitaus detaillierteres Unsicherheitsbudget mit metrologisch rückgeführtem

Probendruck und einem Vergleich der Temperaturmessung einschließlich der Bestimmung von dazugehörigen Unsicherheitsbeiträgen in Anlehnung an den GUM [155,156] vorgelegt werden, welches bei der Vergleichsstudie so nicht vorhanden ist. Die kombinierten Unsicherheiten der Luftverbreiterungskoeffizienten konnten hierbei um einen Faktor von 5 bis 39 gegenüber den direkten Messungen bzw. 5 bis 26 gegenüber dem Interpolationsmodell gesenkt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden außerdem noch die bei dem Vergleichsdatensatz bisher fehlenden Messungen zu Luftverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R0 und R40 bestimmt.

6.5. Luftverschiebungskoeffizienten

6.5.1. Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten

Die in Abschnitt 6.4.1 angepassten Linienpositionen $\nu_0(T, p)$ sind im Anhang (Tabelle G - 6) aufgelistet. Sie wurden im weiteren Vorgehen zur Bestimmung von Luftverschiebungskoeffizienten δ_{Luft} der Übergänge R0 bis R40 für 296 K benutzt. In Abbildung 6-27 ist eine Übersicht zu den erweiterten relativen Unsicherheiten der Ausgangsdaten gegeben. Die druckabhängigen Mittelwerte liegen zwischen $1,24 \cdot 10^{-6} \%$ (306 hPa) und $5,28 \cdot 10^{-6} \%$ (1296 hPa), die dazugehörigen Standardabweichungen bei $1,05 \cdot 10^{-6} \%$ bzw. $4,17 \cdot 10^{-6} \%$. Der Durchschnitt der Mittelwerte über alle Drücke beträgt $2,51 \cdot 10^{-6} \%$, die Standardabweichung über die Mittelwerte $1,41 \cdot 10^{-6} \%$.

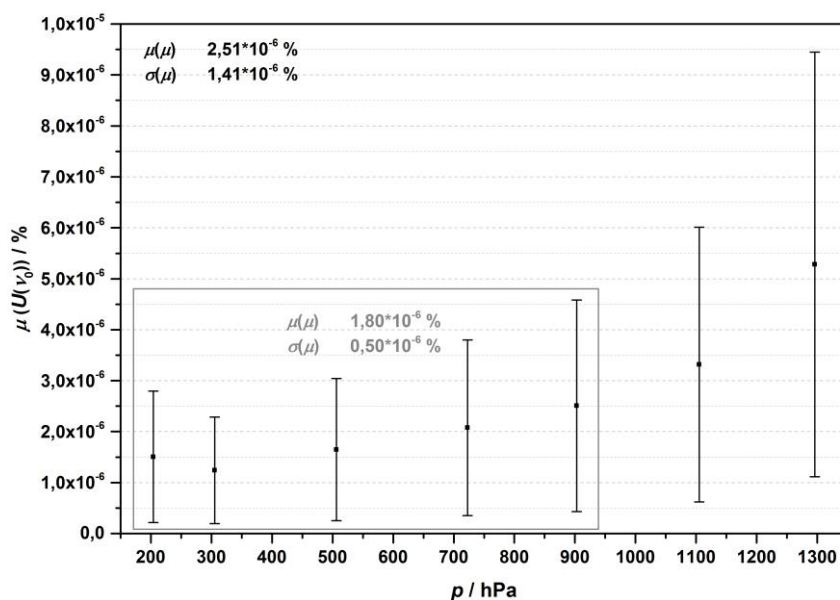


Abbildung 6-27. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Linienpositionen aus den Fits zu Messreihe III über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probendruck.

Der unerwartet höhere Wert bei 204 hPa im Vergleich zu z. B. 306 hPa dürfte dem schlechteren S/R-Verhältnis, bedingt durch die kürzere Messdauer (s. Abschnitt 4.2.2), geschuldet sein. Die Unsicherheiten bei den höchsten vermessenen Druckstufen sind in etwa von ähnlicher Größenordnung wie auch die aus den entsprechenden Anpassungen zu reinem N₂O in Abbildung 6-7 aus Abschnitt 6.2.1. Das bedeutet, dass das geringere S/R-Verhältnis in diesen Fällen durch Vorgeben der Linienflächen, wie bereits im Falle der Lorentz-Breiten beobachtet (s. Abschnitt 6.4.1), teilweise kompensiert wird.

Weil die Anpassungen bei den beiden höchsten Druckstufen (s. Abschnitt 6.4.1) unzureichend ausfielen, wurde für die Auswertung nur der Bereich von 204 hPa bis 903 hPa herangezogen. Diese Auswahl ist auch eine Balance aus einem signifikanten Beitrag der Luftverschiebung und einer möglichst niedrigen Fit-Unsicherheit sowie der Vermeidung von Profil-Asymmetrie durch Linienprofileffekte höherer Ordnung. Außerdem war, analog zur Luftverbreiterung, auch bei der Luftverschiebung aufgrund des fehlenden Dipolmomentes der Luftmoleküle zu erwarten, dass ihr Ausmaß etwas geringer ausfällt als die gemessene Eigenverschiebung, weshalb insgesamt höhere Drücke als in Abschnitt 6.2.1 in die Analyse mit einfließen. Die durchschnittliche Unsicherheit der angepassten Linienpositionen beläuft sich im ausgewählten Bereich auf $1,80 \cdot 10^{-6} \%$, die dazugehörige Standardabweichung der Mittelwerte auf $0,50 \cdot 10^{-6} \%$.

Im Rahmen ihrer Analyse wurden die ausgewählten Linienpositionen $\nu_0(T, p)$ zunächst um den Beitrag der Eigenverschiebung $\Delta_{v,N_2O}(T, p_{N_2O})$ gemäß Gleichung (87), welche unter Zuhilfenahme von Gleichung (22) aus Abschnitt 2.2.3 aufgestellt wurde, korrigiert. Damit wurden die rein durch die Luft verschobenen Linienpositionen $\nu_{0,Luft}(T, p_{Luft})$ erhalten.

$$\nu_{0,Luft}(T, p_{Luft}) = \nu_0(T, p) - p_{N_2O} \cdot \delta_{N_2O} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_S(\delta_{N_2O})} \quad (87)$$

Für die Korrektur wurden, wie geplant (s. Abschnitt 4.1.3), die eigens gemessenen Werte für δ_{N_2O} aus Abschnitt 6.2.2 benutzt. Für $n_S(\delta_{N_2O})$ wurde konsequenterweise ein Wert von 0,5 mit einer Standardunsicherheit von 0,75 angenommen.

Die korrigierten Linienpositionen $\nu_{0,Luft}(T, p_{Luft})$ wurden nachfolgend, analog zu Gleichung (77) aus Abschnitt 6.2.1, für die Durchführung von GLRs in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Partialdruck der Luft $p_{Luft} \cdot (T_0/T)^{n_S(\delta_{Luft})}$ (in atm) zur Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten δ_{Luft} benutzt. Die Standardunsicherheit des Druckterms wurde hierbei mittels der Gaußschen Unsicherheitsfortpflanzung ermittelt. Der Temperaturkoeffizient der Luftverschiebung $n_S(\delta_{Luft})$ wurde entsprechend seiner Herleitung [162] konstant zu 0,5 mit einer Standardunsicherheit von 0,75 festgelegt.

Abbildung 6-28 gibt eine Übersicht über die dazugehörigen GLRs (s. a. Abbildung H - 17 bis Abbildung H - 20 im Anhang): Die Messpunkte werden durch das lineare Modell in den meisten Fällen

innerhalb ihrer erweiterten Unsicherheit beschrieben. Die mittleren Abweichungen bezüglich vakuumpositionkorrigierter Werte liegen alle unter 9,8 %. Die Druckabhängigkeit der Modellabweichungen dürfte u. a. auch mit Linienprofileffekten höherer Ordnung in Verbindung stehen. Das Ausmaß der Abweichungen fällt bei der niedrigsten Druckstufe von 204 hPa aufgrund des schlechteren S/R-Verhältnisses erheblich größer aus als bei der Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten (s. Abbildung 6-8). Bei den übrigen Druckstufen ist die Größenordnung der Modellabweichungen jedoch ähnlich. Dies ist, wie bereits in Abschnitt 6.4.2 für die Modellierung der Lorentz-Breiten beschrieben, auf das Festlegen der Linienflächen zurückzuführen.

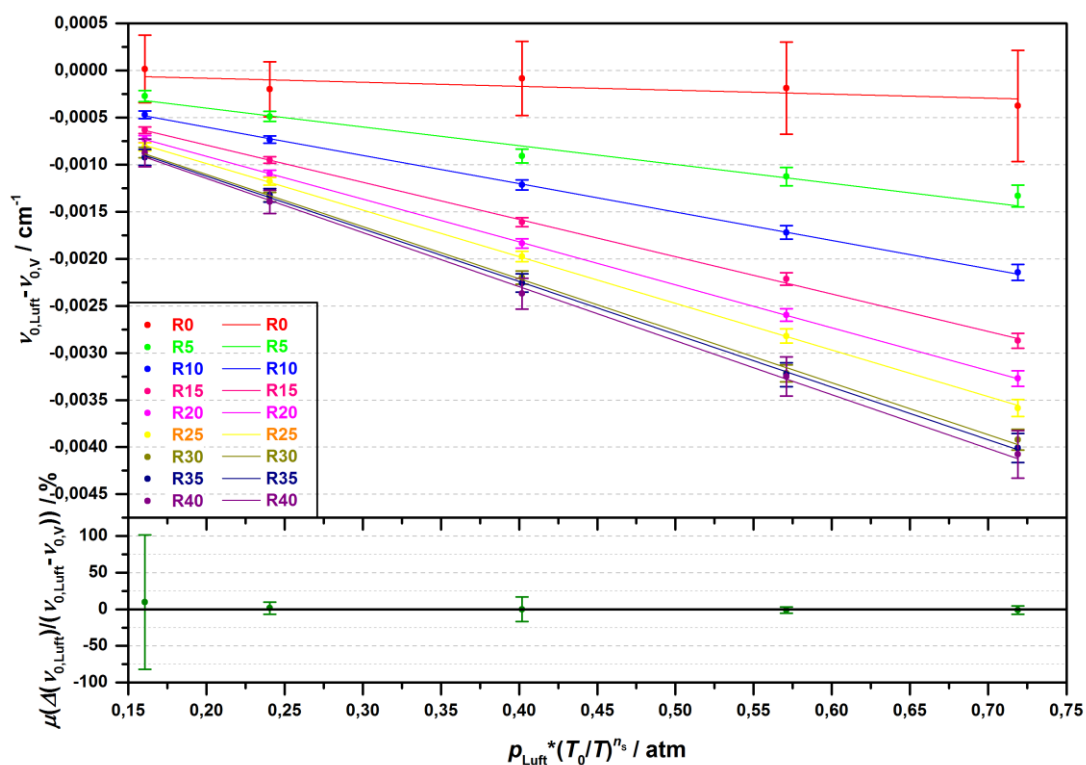


Abbildung 6-28. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition seitens der Luftverschiebung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Partialdruck der Luft. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unterer Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen in Bezug auf vakuumpositionkorrigierte Linienpositionen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung.

Zuletzt wurde analog zu Abschnitt 6.2.1 noch überprüft, wie empfindlich die Verschiebungskoeffizienten auf eine Variation des Druckbereiches und somit auf die mit dem Druck zunehmende Asymmetrie reagieren. Aus diesem Grund wurden GLRs auch für einen kleineren Druckbereich von 204 hPa bis 723 hPa durchgeführt. Ein Vergleich der resultierenden Verschiebungskoeffizienten mit der vorigen Auswertung zeigte eine mittlere Differenz von 1,0 % mit einer Standardabweichung der Werte von 8,4 %. Die individuellen Differenzen wurden als Standardunsicherheitsbeitrag mit den Standardunsicherheiten aus der vorigen Analyse zur finalen Standardunsicherheit der Luftverschiebungskoeffizienten $u(\delta_{\text{Luft}})$ quadratisch verrechnet.

6.5.2. Luftverschiebungskoeffizienten und Literaturvergleich

Die in Abschnitt 6.5.1 für die Referenztemperatur bestimmten Luftverschiebungskoeffizienten δ_{Luft} und ihre erweiterten Unsicherheiten $U(\delta_{\text{Luft}})$ sind in Tabelle 6-10 zusammengefasst. Die Unsicherheiten umfassen einen Bereich von 2,8 % (R22) bis 247,7 % (R0). Im Mittel liegen sie bei 15,8 % mit einer Standardabweichung der Einzelwerte von 39,8 %. Somit sind die relativen Unsicherheiten, wie auch anhand der GLR-Ergebnisse zu erwarten war, mit denen der Eigenverschiebungskoeffizienten aus Abschnitt 6.2.2 vergleichbar. Eine Ausnahme bilden nur die Werte für die drei Übergänge mit der niedrigsten Rotationsquantenzahl des Ausgangszustands, bei denen die Unsicherheit mehr als 50 % beträgt und auf den kleinen Beitrag der Luftverschiebung selbst, d.h. auf die sehr geringe Änderung der Linienposition im Spektrum, zurückzuführen ist.

Die, nach bestem Wissen, bisher einzigen in der Literatur vorhandenen Messungen zu Luftverschiebungskoeffizienten in der 00⁰2-00⁰0-Bande entstammen Messungen von Toth [148], d.h. der gleichen FTIR-Studie, aus der auch die Messwerte zur Luftverbreiterung resultieren. Ein weiterer außerdem noch vorhandener Datensatz basiert auf den Ergebnissen derselben Studie [148] und setzt sich aus berechneten Koeffizienten [149] zusammen. Neben den bereits genannten Messungen dienten hierbei insgesamt im Spektralbereich von 1800 cm⁻¹ bis 4800 cm⁻¹ gemessene Luftverschiebungskoeffizienten als Grundlage für ihre empirische Modellierung. Der berechnete Datensatz bildet zugleich die Grundlage für die in der HITRAN-Datenbank [143] gelisteten Luftverschiebungskoeffizienten (s. Kapitel 1). Die Unsicherheit der von Toth gemessenen Koeffizienten wurde auf die gleiche Weise wie auch bei der Luftverbreiterung mithilfe der Schwankung der Ergebnisse aus der Analyse einzelner Druckstufen bestimmt. Die Unsicherheit der berechneten Koeffizienten gibt Toth mit 30 % und weniger an. Diese Angaben wurden hier jeweils als Standardunsicherheit des jeweiligen Vergleichsdatensatzes behandelt. Die mittlere erweiterte Unsicherheit der von Toth gemessenen Werte bemisst sich somit zu 23,4 %, die Standardabweichung der Einzelwerte liegt bei 19,7 %. Bei den Berechnungen beträgt die erweiterte Unsicherheit durchschnittlich 60 %.

Die in dieser Arbeit gemessenen Luftverschiebungskoeffizienten werden in Tabelle 6-10 einem Vergleich mit den beiden beschriebenen Datensätzen (s. a. Tabelle I - 5) [148,149] unterzogen. Der Vergleich ist außerdem in in Abbildung 6-29 illustriert ist. Der abgebildete Vergleich liefert ein zwiespältiges Resultat: Die vorliegende Messung und die von Toth zeigen nur teilweise Übereinstimmung miteinander. Die mittlere Differenz zwischen ihnen liegt bei 2,0 % bei einer Standardabweichung von 41,3 %. Mit der empirischen Modellierung ist dagegen, bis auf den Übergang R1, eine vollständige Übereinstimmung innerhalb der Unsicherheiten gegeben. Dies liegt jedoch hauptsächlich an der konstant großen Unsicherheit der berechneten Werte. Die durchschnittliche Differenz zum empirischen Modell liegt trotz der guten Übereinstimmung bei 30,8 %, die dazugehörige Standardabweichung bei 123,0 %. Die im Vergleich zu dem gemessenen Datensatz größeren relativen

Abweichungen sind durch die kleinen Absolutwerte der Verschiebungskoeffizienten bei niedrigen Rotationsquantenzahlen bedingt.

Tabelle 6-10. Vergleich der für 296 K bestimmten Luftverschiebungskoeffizienten mit den Messungen [148] und dem empirischen Modell von Toth [149].

J	δ_{Luft}	$U(\delta_{\text{Luft}})$	$\Delta(\delta_{\text{Luft}})$	$U(\Delta(\delta_{\text{Luft}}))$	$\Delta(\delta_{\text{Luft}})$	$U(\Delta(\delta_{\text{Luft}}))$
	Messung		(Toth Ber. - Mes.) / Mes.		(Toth Mes. - Mes.) / Mes.	
1	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%	%	%	%	%
0	-0,419	247,66	654,39	515,96	-	-
1	-0,695	73,32	360,13	285,65	158,82	295,52
2	-1,074	58,57	201,47	190,13	31,28	43,89
3	-1,412	35,34	132,05	143,65	145,79	46,19
4	-1,698	24,75	95,18	119,69	76,10	48,80
5	-1,999	22,43	67,69	103,09	50,08	80,58
6	-2,285	9,32	48,33	89,49	7,23	70,42
7	-2,464	8,79	39,06	83,90	-12,76	25,14
8	-2,635	9,69	31,50	79,49	-11,58	14,72
9	-2,794	8,86	25,38	75,75	8,45	17,88
10	-3,007	4,96	17,74	70,82	-3,24	33,54
11	-3,091	6,86	15,78	69,80	-12,66	17,33
12	-3,375	3,86	7,13	64,39	-18,53	23,99
13	-3,500	5,38	4,40	62,87	7,14	23,13
14	-3,698	3,39	-0,17	59,99	-17,53	16,02
15	-3,958	3,80	-5,75	56,68	-14,60	4,68
16	-3,969	3,16	-5,10	57,03	-12,33	8,62
17	-4,196	3,09	-9,32	54,50	-24,21	14,60
18	-4,366	3,44	-11,99	52,92	-20,99	8,31
19	-4,408	3,13	-11,99	52,90	-11,53	20,60
20	-4,554	2,75	-13,96	51,70	-18,75	5,94
21	-4,683	4,57	-15,52	50,89	-19,92	13,09
22	-4,784	2,75	-16,54	50,15	0,54	12,43
23	-4,856	4,55	-16,99	50,01	-26,90	11,45
24	-4,954	2,86	-17,86	49,37	-20,66	7,43
25	-4,946	3,52	-16,98	49,94	-8,61	26,44
26	-5,089	2,92	-18,58	48,94	-3,33	8,35
27	-5,198	3,52	-19,55	48,40	-10,55	19,45
28	-5,209	3,03	-19,00	48,69	-23,98	15,65
29	-5,197	3,35	-18,08	49,27	-12,83	5,06
30	-5,525	4,77	-22,28	46,87	-22,36	4,27
31	-5,244	8,68	-17,39	50,32	-13,43	11,61
32	-5,564	4,17	-21,48	47,30	-11,04	18,30
33	-5,450	5,27	-19,14	48,80	1,83	7,31
34	-5,593	8,24	-20,55	48,38	-20,44	18,37
35	-5,606	4,68	-20,05	48,20	23,44	35,95
36	-5,678	10,14	-20,42	48,82	6,72	53,04
37	-5,699	6,03	-20,04	48,36	-9,10	32,03
38	-5,825	5,86	-21,13	47,69	-19,31	28,05
39	-5,729	9,18	-19,17	49,36	-36,82	10,94
40	-5,739	8,02	-18,65	49,47	-	-

Mögliche Ursachen für die beobachteten Differenzen zwischen den Studien wurden bereits beim Vergleich der Luftverbreitungskoeffizienten in Abschnitt 6.4.2 diskutiert, konnten aber aufgrund fehlender Angaben bei Toth nicht abschließend geklärt werden. An dieser Stelle ist vor allem die von ihm verwendete 5,5-fach geringere Spektralauflösung hervorzuheben, welche für eine genaue Be-

stimmung der Linienpositionen von entscheidender Bedeutung ist. Daher erscheint es nicht überraschend, dass in der vorliegenden Arbeit eine stärkere Abhängigkeit der Luftverschiebungskoeffizienten von der Rotationsquantenzahl nachgewiesen werden konnte als Toth sie bei seinen Ergebnissen beobachtet hat. Trotz ihrer großen Streuung muss seinen Messungen zu Gute gehalten werden, dass sie den tatsächlichen Anstieg der Luftverschiebung mit steigendem J sogar etwas besser beschreiben als das empirisch aufgestellte Modell.

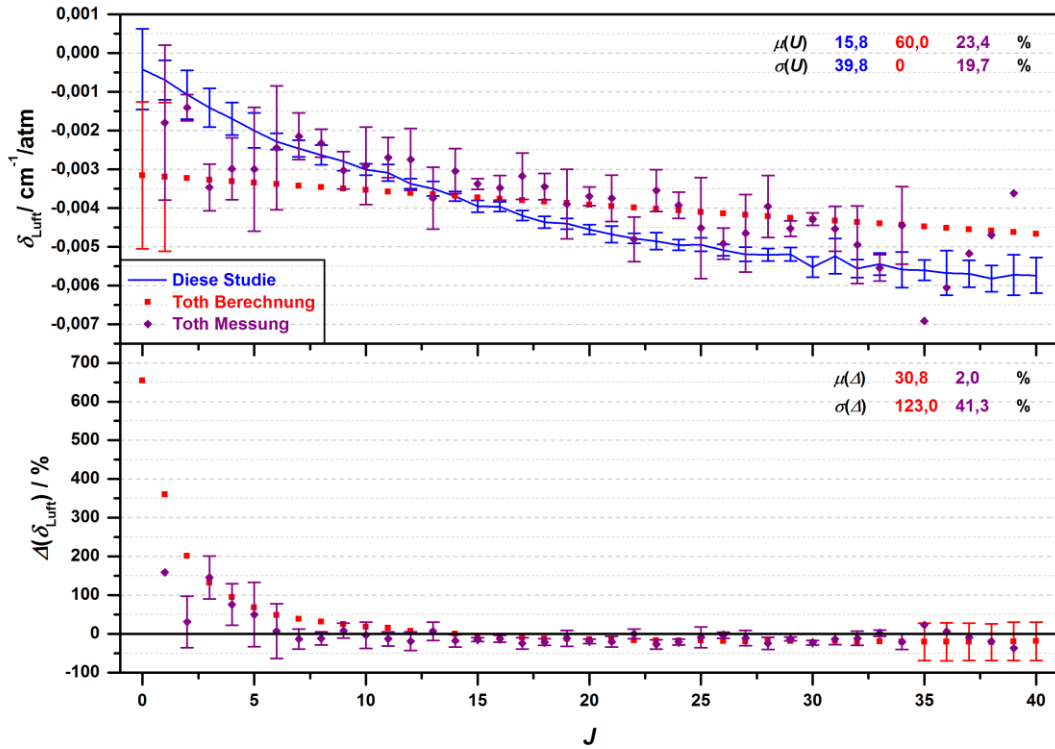


Abbildung 6-29. Vergleich der für 296 K bestimmten Luftverschiebungskoeffizienten mit den Messungen [148] und dem empirischen Modell von Toth [149]. Oberes Panel: Luftverschiebungskoeffizienten und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise) in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise).

Es bleibt somit festzuhalten, dass die vorliegende Studie eine insgesamt stärkere J -Abhängigkeit der Luftverschiebungskoeffizienten aufgezeigt hat, als sie anhand der bisher vorhandenen Ergebnisse für die hier analysierte Rotationsschwingungsbande anzunehmen war. Neben der 5,5-fach höheren Spektralauflösung und einem fast doppelt so großen, mittels der GLR analysierten, atmosphärischen Druckbereich weist die vorliegende Arbeit auch ein detailliertes Unsicherheitsbudget mit metrologisch rückgeführtem Probedruck und einem Vergleich der Temperaturmessung einschließlich der Bestimmung von dazugehörigen Unsicherheitsbeiträgen in Anlehnung an den GUM [155,156] auf. Dennoch konnte zum Teil auch eine Senkung der kombinierten Unsicherheiten der Luftverschiebungskoeffizienten um einen Faktor von 2 bis 11 gegenüber den Messungen bzw. 2 bis 22 gegenüber

dem empirischen Modell erreicht werden. Die Messungen wurden außerdem um bisher fehlende Luftverschiebungskoeffizienten für die Übergänge R0 und R40 ergänzt.

6.6. Vakuumpositionen

6.6.1. Bestimmung der Vakuumpositionen

Messreihen I und III

Die GLRs zur Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten und der Luftverschiebungskoeffizienten in den Abschnitten 6.2.1 bzw. 6.5.1 lieferten zugleich die Vakuumpositionen $\nu_{0,V}$ der analysierten Übergänge in Form des Ordinatenabschnitts der Regressionsgeraden. Die Ergebnisse hierzu befinden sich im Anhang in Tabelle I - 6. Die mittleren erweiterten Unsicherheiten der erhaltenen Vakuumpositionen betragen hierbei $3,81 \cdot 10^{-7} \%$ (Messreihe I) und $1,73 \cdot 10^{-6} \%$ (Messreihe III) relativ bzw. $1,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ und $7,66 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ absolut. Die dazugehörigen Standardabweichungen liegen bei $3,36 \cdot 10^{-7} \%$ (Messreihe I) und $1,33 \cdot 10^{-6} \%$ (Messreihe III) relativ bzw. bei $1,49 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ und $5,86 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ absolut. Bei Messreihe III fallen der Mittelwert und die Streuung der Einzelwerte demnach signifikant höher aus als bei Messreihe I, welches in dem Fall mit den etwas größeren Fit-Unsicherheiten der Linienpositionen aus Messreihe III verbunden ist. Letzteres resultiert seinerseits aus dem geringeren S/R-Verhältnis in den dazugehörigen Spektren.

Wie bei den Verschiebungskoeffizienten, so empfahl es sich aufgrund der Asymmetrien, die in den Fit-Residuen beobachtet wurden, auch bei den Vakuumpositionen ihre Variation mit der Auswahl des Druckbereiches im Unsicherheitsbudget zu berücksichtigen. Hierfür wurden die Vakuumpositionen aus den zusätzlich durchgeführten GLRs im Druckbereich von 53 hPa bis 408 hPa (Messreihe I) bzw. 204 hPa bis 723 hPa (Messreihe III) in den Abschnitten 6.2.1 und 6.5.1 herangezogen und die individuellen Differenzen zwischen den jeweiligen Datensätzen mit den Standardunsicherheiten aus der vorigen Analyse quadratisch kombiniert. Die relativen Differenzen liegen hierbei durchschnittlich bei $-1,12 \cdot 10^{-7} \%$ (Messreihe I) und $9,46 \cdot 10^{-8} \%$ (Messreihe III) bzw. bei $-4,99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ und $4,18 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ absolut. Die entsprechenden Standardabweichungen betragen $1,94 \cdot 10^{-7} \%$ (Messreihe I) und $6,35 \cdot 10^{-7} \%$ (Messreihe III) relativ bzw. $8,61 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ und $2,81 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ absolut. Auf die Änderung des ausgewählten Druckbereiches reagieren die unterschiedlichen Datensätze demzufolge im Mittel ähnlich. Die Streuung der individuellen Differenzen ist bei Messreihe III allerdings wesentlich ausgeprägter und, wie bereits bei den Unsicherheiten oben angemerkt, durch das geringere S/R-Verhältnis bedingt.

Desweiteren wurde bei den Vakuumpositionen aus Messreihe I noch der Beitrag seitens der Instrumentenfunktion in die Kombination der Standardunsicherheiten mit einbezogen. Um den Beitrag

abzuschätzen, wurde die absolute Differenz zwischen den Vakuumpositionen, wie sie aus den zusätzlichen GLRs zur Bestimmung des Einflusses der Instrumentenfunktion auf die Eigenverschiebungskoeffizienten in Abschnitt 6.2.1 resultieren, für repräsentative Übergänge berechnet und in Abhängigkeit von J mithilfe einer Exponentialfunktion modelliert. Ihr Wertebereich liegt zwischen $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (R40) und $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (R0) absolut bzw. zwischen $4,1 \cdot 10^{-7} \%$ und $4,8 \cdot 10^{-7} \%$ relativ. Der Mittelwert des modellierten Offsets beträgt hierbei $1,95 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, die entsprechende Standardabweichung $9,14 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

Messreihe II

Eine weitere Möglichkeit, um die Vakuumpositionen der untersuchten Übergänge zu bestimmen, war außerdem noch die Korrektur der aus dem Fit des Niederdruckspektrums bei 3 m Zelllänge erhaltenen Linienpositionen (s. Tabelle G - 7 im Anhang) mithilfe von p aus Tabelle 5-12, T aus Tabelle 5-29 sowie der ermittelten $\delta_{\text{N}_2\text{O}}$ aus Tabelle 6-2. Dies wurde hier gemäß Gleichung (88), welche ihrerseits durch Umstellung von Gleichung (77) erhalten wurde, durchgeführt.

$$\nu_{0,V} = \nu_0(T, p) - \delta_{\text{N}_2\text{O}}(T_0) \cdot p \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_S(\delta_{\text{N}_2\text{O}})} \quad (88)$$

Die sich hieraus ergebenden Vakuumpositionen sind ebenfalls im Anhang in Tabelle I - 6 aufgelistet.

Wellenzahlachsenkorrektur

Da keine absolute Kalibrierung der Wellenzahlachse des IFS 125HR gegeben war, mussten alle drei Sätze an Vakuumpositionen einer Korrektur anhand von gut untersuchten Referenzlinien unterzogen werden. Für die 00⁰2-00⁰0-Bande von ¹⁴N₂¹⁶O existiert allerdings nur eine beschränkte Anzahl an etablierten Referenzlinien ausreichender Genauigkeit, so dass im vorliegenden Fall eine indirekte Referenzkorrektur erfolgte. Hierzu wurde eine von Anton Serdyukov im November 2013, unter sonst identischen Messbedingungen, durchgeführte FTIR-Studie an CO, in deren Rahmen u. a. auch Vakuumpositionen der Übergänge P18 bis R19 der 2-0-Schwingungsbande von ¹²C¹⁶O bei 2,35 μm bestimmt worden waren, herangezogen. Die Ergebnisse wurden gegen die hochgenauen ¹²C¹⁶O-Referenzpositionen von Pollock et al. [305], welche ihrerseits mittels der Heterodyne-Technik ermittelt worden waren, aufgetragen. In einer anschließenden linearen Regression der eigens gemessenen Werte in Abhängigkeit der Referenzdaten wurden dann die Kalibrierparameter für die Wellenzahlachse des IFS 125HR bestimmt. Diese bemessen sich zu $(1+3,83 \cdot 10^{-7}) \pm 0,37 \cdot 10^{-7}$ (Steigung) und $-5,41 \cdot 10^{-4} \pm 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Achsenabschnitt) für den Erweiterungsfaktor der Unsicherheit $k = 2$. Die ermittelte Geradensteigung impliziert eine leichte Stauchung der Wellenzahlachse gegenüber der Referenz. Demnach wurden alle gemessenen N₂O-Vakuumpositionen im Folgenden durch Subtraktion des Achsenabschnitts und Division durch die Geradensteigung – im Falle der Ergebnisse zu Messreihe I und III vor der bereits beschriebenen Berücksichtigung der Druckbereichsauswahl

und des Einflusses der Instrumentenfunktion – korrigiert. Ihre finalen Standardunsicherheiten wurden gemäß Gaußscher Unsicherheitsfortpflanzung abgeschätzt.

6.6.2. Vakuumpositionen und Literaturvergleich

Literaturvergleich

Die Absolutwerte aller drei Datensätze an referenzkorrigierten Vakuumpositionen $\nu_{0,V}$ sowie ihre erweiterten absoluten Unsicherheiten $U(\nu_{0,V})$ sind in Tabelle 6-11 aufgelistet. Die Unsicherheiten beziffern sich im Mittel auf $4,589 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe I), $4,564 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe II) und $4,691 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe III) absolut bzw. auf $1,036 \cdot 10^{-5} \%$, $1,030 \cdot 10^{-5} \%$ und $1,059 \cdot 10^{-5} \%$ relativ. Die entsprechenden Standardabweichungen betragen hierbei $0,017 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe I), $0,005 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe II) und $0,225 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe III) absolut bzw. $0,004 \cdot 10^{-5} \%$, $0,001 \cdot 10^{-5} \%$ und $0,051 \cdot 10^{-4} \%$ relativ. Eine Tabelle mit den Differenzen zwischen den Messreihen $\Delta(\nu_{0,V})$ sowie den dazugehörigen Unsicherheiten $U(\Delta(\nu_{0,V}))$ befindet sich im Anhang (Tabelle I - 6). Ein paralleler Blick auf die individuellen Unsicherheiten von nicht referenzkorrigierten Vakuumpositionen, welche in Tabelle I - 7 im Anhang aufgelistet sind, zeigt, dass der mit Abstand dominierende Einzelbeitrag von der Referenzkorrektur stammt. Letzterer erhöht die ihm vorausgehende Unsicherheit sogar um ca. 1 bis 2 Größenordnungen.

In der Literatur lassen sich, nach bestem Wissen, insgesamt nur drei Studien zu Vakuumpositionen in der 00⁰2-00⁰0-Bande finden. Dazu gehören die berechneten Werte von Toth [149], welche auf der bisher einzigen breitbandigen Studie [150] von Vakuumpositionen in der genannten Bande basieren und in der HITRAN-Datenbank [143] gelistet sind (s. Kapitel 1). Toth hatte seine gemessenen Linienpositionen ebenfalls einer Referenzkorrektur anhand der ¹²C¹⁶O-Messungen von Pollock et al. [305] unterzogen. Daneben hatte er jedoch auch Referenzdaten aus einer von seinen eigenen FTIR-Studien [306], welche ihrerseits auf mehreren FTIR-Messungen von Vakuumpositionen beruht (s. entsprechende Verweise in Referenz [306]), benutzt. Die Unsicherheit seiner berechneten Ergebnisse hatte er u. a. anhand der Unsicherheit der eigens bestimmten CO-Positionen abgeschätzt. Sie werden bei ihm konstant mit $6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, das entspricht einem relativen Durchschnitt von $1,35 \cdot 10^{-6} \%$, angegeben. Letzteres wurde hier als Standardunsicherheit seiner Daten interpretiert. Zu seiner Studie bleibt noch zu vermerken, dass die modellierten Linienpositionen keiner Korrektur um den Beitrag der Eigenverschiebung unterzogen wurden, weil die dazugehörigen Koeffizienten zu dem Zeitpunkt nicht genau bekannt waren. Der entsprechende Beitrag bemisst sich maximal, d.h. bei dem Übergang R40 mit dem höchsten hier gemessenen Eigenverschiebungskoeffizienten (s. Abschnitt 6.2.2), zu $8,41 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ($1,90 \cdot 10^{-6} \%$) und ist somit für die allerhöchsten hier betrachteten J sogar etwas größer als die von ihm abgeschätzte Unsicherheit seiner Werte. Erfreulicherweise trifft es nur auf die Druckstufe bei 13,3 hPa zu. Die übrigen Druckstufen wurden bei 1,3 hPa, wo sich der Beitrag auf maximal

$8,41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ($1,90 \cdot 10^{-7} \%$) reduziert, gemessen. Inwiefern die höchste Druckstufe in die Bestimmung der Vakuumposition einfluss ist allerdings nicht angegeben. Es ist also durchaus möglich, dass sie, eben aus demselben Aspekt, nicht berücksichtigt wurde und nur der Bestimmung von Linienstärken (s. Abschnitt 6.3.3) diene.

Tabelle 6-11. Referenzkorrigierte Vakuumpositionen aus Messreihe I bis III bestimmt für 296 K.

<i>J</i>	$\nu_{0,v}$	$U(\nu_{0,v})$	$U(\nu_{0,v})$	$\nu_{0,v}$	$U(\nu_{0,v})$	$U(\nu_{0,v})$	$\nu_{0,v}$	$U(\nu_{0,v})$	$U(\nu_{0,v})$
	Messreihe I			Messreihe II			Messreihe III		
1	cm^{-1}	cm^{-1}	$10^{-5} \%$	cm^{-1}	cm^{-1}	$10^{-5} \%$	cm^{-1}	cm^{-1}	$10^{-5} \%$
0	4418,202263	0,000468	1,060	4418,201031	0,000457	1,035	4418,201349	0,000596	1,348
1	4419,012647	0,000460	1,041	4419,011383	0,000456	1,032	4419,011912	0,000491	1,111
2	4419,809188	0,000459	1,038	4419,807917	0,000456	1,031	4419,808507	0,000490	1,109
3	4420,591912	0,000458	1,037	4420,590634	0,000456	1,031	4420,591254	0,000478	1,081
4	4421,360774	0,000458	1,036	4421,359509	0,000456	1,031	4421,360179	0,000471	1,065
5	4422,115813	0,000458	1,035	4422,114539	0,000456	1,031	4422,115223	0,000472	1,067
6	4422,857008	0,000458	1,035	4422,855729	0,000456	1,031	4422,856473	0,000461	1,042
7	4423,584338	0,000458	1,035	4423,583058	0,000456	1,031	4423,583849	0,000461	1,042
8	4424,297830	0,000458	1,035	4424,296534	0,000456	1,031	4424,297320	0,000462	1,044
9	4424,997431	0,000458	1,035	4424,996149	0,000456	1,030	4424,996941	0,000461	1,042
10	4425,683206	0,000458	1,035	4425,681912	0,000456	1,030	4425,682754	0,000459	1,036
11	4426,355096	0,000458	1,034	4426,353801	0,000456	1,030	4426,354601	0,000460	1,039
12	4427,013117	0,000458	1,034	4427,011813	0,000456	1,030	4427,012687	0,000458	1,035
13	4427,657276	0,000458	1,034	4427,655964	0,000456	1,030	4427,656841	0,000459	1,037
14	4428,287535	0,000458	1,034	4428,286232	0,000456	1,030	4428,287109	0,000458	1,034
15	4428,903930	0,000458	1,034	4428,902622	0,000456	1,030	4428,903564	0,000459	1,035
16	4429,506445	0,000458	1,034	4429,505129	0,000456	1,030	4429,506027	0,000458	1,034
17	4430,095050	0,000458	1,034	4430,093738	0,000456	1,030	4430,094671	0,000458	1,034
18	4430,669782	0,000458	1,034	4430,668458	0,000456	1,030	4430,669410	0,000459	1,035
19	4431,230606	0,000458	1,034	4431,229279	0,000456	1,030	4431,230229	0,000458	1,034
20	4431,777532	0,000458	1,034	4431,776206	0,000456	1,030	4431,777147	0,000458	1,034
21	4432,310549	0,000458	1,034	4432,309228	0,000456	1,030	4432,310180	0,000460	1,038
22	4432,829674	0,000458	1,034	4432,828328	0,000456	1,030	4432,829312	0,000459	1,034
23	4433,334864	0,000458	1,034	4433,333536	0,000456	1,029	4433,334509	0,000461	1,039
24	4433,826154	0,000459	1,034	4433,824818	0,000456	1,029	4433,825808	0,000459	1,035
25	4434,303537	0,000458	1,034	4434,302183	0,000456	1,029	4434,303172	0,000460	1,037
26	4434,766971	0,000458	1,034	4434,765629	0,000457	1,029	4434,766602	0,000459	1,036
27	4435,216494	0,000459	1,034	4435,215150	0,000457	1,029	4435,216177	0,000460	1,037
28	4435,652084	0,000459	1,034	4435,650749	0,000457	1,029	4435,651748	0,000460	1,037
29	4436,073754	0,000459	1,035	4436,072407	0,000457	1,029	4436,073403	0,000461	1,038
30	4436,481462	0,000459	1,034	4436,480133	0,000457	1,029	4436,481186	0,000463	1,044
31	4436,875268	0,000459	1,034	4436,873914	0,000457	1,029	4436,874881	0,000473	1,065
32	4437,255110	0,000459	1,034	4437,253758	0,000457	1,029	4437,254785	0,000463	1,044
33	4437,620991	0,000459	1,034	4437,619650	0,000457	1,029	4437,620661	0,000466	1,049
34	4437,972961	0,000460	1,036	4437,971613	0,000457	1,029	4437,972695	0,000475	1,070
35	4438,310959	0,000459	1,035	4438,309596	0,000457	1,029	4438,310650	0,000466	1,050
36	4438,634987	0,000459	1,035	4438,633647	0,000457	1,030	4438,634692	0,000485	1,092
37	4438,945089	0,000460	1,036	4438,943740	0,000457	1,030	4438,944778	0,000472	1,064
38	4439,241208	0,000460	1,035	4439,239852	0,000457	1,030	4439,240907	0,000474	1,067
39	4439,523386	0,000461	1,038	4439,522043	0,000457	1,030	4439,523007	0,000486	1,096
40	4439,791599	0,000461	1,038	4439,790217	0,000458	1,030	4439,791287	0,000485	1,093

Eine weitere Studie zu Vakuumpositionen in der 00⁰2-00⁰0-Bande entstammt Heterodyne-Messungen von Pollock et al. [151] mit Vakuumpositionen zu den Übergängen R1, R11, R20 und R31. Darin

setzt sich die angegebene erweiterte ($k = 2$) Unsicherheit aus drei quadratisch addierten Einzelbeiträgen zusammen. Hierzu zählen die statistische Schwankung der Frequenzen, die Unsicherheit der Kalibrierfrequenz und die Unsicherheit seitens der Eigenverschiebungskorrektur. Für die Korrektur wurde allerdings durchgängig der einzige im R-Zweig der 00⁰2-00⁰0-Bande von ihnen gemessene Eigenverschiebungskoeffizient benutzt. Dieser gehört zum R42-Übergang und beläuft sich auf $4,09 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^1/\text{atm}$. In Anbetracht der hier gemessenen Koeffizienten und dem Druck von 1,33 hPa beziffert sich der maximale (R1), von ihnen nicht berücksichtigte Beitrag der Eigenverschiebung zu $2,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ($5,40 \cdot 10^{-8} \%$).

Die dritte besagte Studie ist die Arbeit von Brown und Toth [307], wo die Werte für 27 Übergänge des R-Zweigs, ebenfalls mittels der FTIR-Spektroskopie bestimmt wurden. Allerdings wird dort von einer Genauigkeit der Positionen von $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ berichtet, d.h. etwa einer doppelt so großen Unsicherheit wie in der nachfolgenden Studie von Toth [150], berichtet, weshalb die dazugehörigen Ergebnisse im weiteren Verlauf nicht berücksichtigt werden.

Eine Gegenüberstellung der innerhalb von 11 Monaten (Juli 2013 bis Juni 2014) eigens gemessenen sowie referenzkorrigierten Vakuumpositionen und der vorhandenen Literaturwerte sollte neben ihrer Diskussion auch der Untersuchung der Stabilität und Linearität der Wellenzahlachse des IFS 125HR, wie dies in Abschnitt 4.1.3 beschrieben worden ist, dienen. Deshalb ist ein Vergleich aller in dieser Arbeit bestimmten Vakuumpositionen mit den berechneten Werten von Toth [149] in Tabelle 6-12 in Form ihrer relativen Differenzen zum Vergleichsdatensatz gegeben. Letztere wurden nach $((\text{Messreihe} - \text{Toth})/\text{Toth})$ berechnet. Ihr Verlauf in Abhängigkeit von J ist zudem in Abbildung 6-30 illustriert. In dem Graphen sind auch die Ergebnisse von Pollock et al. [151] aufgetragen. Letztere stimmen mit denen von Toth überein. Die maximale Differenz zwischen beiden liegt bei $1,67 \cdot 10^{-6} \%$ (R11) und somit auch innerhalb ihrer gegenseitigen erweiterten Unsicherheiten. Dies ist allerdings nicht verwunderlich, da Toth seine Ergebnisse, wie bereits erwähnt, u. a. auch mithilfe ihrer CO-Referenzdaten [305] korrigiert hatte, Pollock et al. wiederum ihre N₂O-Positionen mithilfe der gleichen Messmethode wie die CO-Daten bestimmt hatten.

Die in der vorliegenden Studie gemessenen Vakuumpositionen stimmen mit den Literaturdaten zwar teilweise (Messreihe I und III) überein, weisen jedoch von Messreihe zu Messreihe ganz unterschiedliche Offsets auf. Da allerdings alle hier verglichenen Datensätze einer Referenzkorrektur anhand von hochgenauen CO-Heterodyne-Messungen [305] unterzogen wurden, die Messung der zur Korrektur benötigten CO-Spektren bei Toth jedoch möglicherweise zeitnaher erfolgte als in der vorliegenden Studie, ist eher davon auszugehen, dass die hier gemessenen Vakuumpositionen einem zeitlich variierenden Offset der Wellenzahlachse unterliegen.

Um die beobachtete Frequenzverschiebung noch einmal zu verdeutlichen, wurden gefittete Linienpositionen, wie sie aus Messreihe I und II in reinem N₂O erhalten wurden, in Abbildung 6-31 beispielhaft für den R16-Übergang, in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Druck aufgetragen.

Anhand der eingezeichneten Regressionsgeraden zu den Messwerten aus Messreihe I (GLR zur Bestimmung des Eigenverschiebungskoeffizienten aus Abschnitt 6.2.1) wird nochmals klar ersichtlich, dass die Niederdruck-Linienposition aus Messreihe II weitab von dem Wellenzahlbereich liegt, wo sie gemäß dem Geradenverlauf eigentlich zu erwarten wäre.

Tabelle 6-12. Vergleich der referenzkorrigierten Vakuumpositionen aus Messreihe I bis III mit den Literaturwerten von Toth [149].

J	$\nu_{0,v}$	$U(\nu_{0,v})$	$\Delta(\nu_{0,v})$	$U(\Delta(\nu_{0,v}))$	$\Delta(\nu_{0,v})$	$U(\Delta(\nu_{0,v}))$	$\Delta(\nu_{0,v})$	$U(\Delta(\nu_{0,v}))$
	Toth		(M I - Toth) / Toth		(M II - Toth) / Toth		(M III - Toth) / Toth	
1	cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁷ %	10 ⁻⁷ %	10 ⁻⁷ %	10 ⁻⁷ %	10 ⁻⁷ %	10 ⁻⁷ %
0	4418,201964	0,000120	68	109	-211	107	-139	138
1	4419,012338	0,000120	70	108	-216	107	-96	114
2	4419,808882	0,000120	69	107	-218	107	-85	114
3	4420,591592	0,000120	72	107	-217	107	-76	111
4	4421,360464	0,000120	70	107	-216	107	-64	110
5	4422,115494	0,000120	72	107	-216	107	-61	110
6	4422,856677	0,000120	75	107	-214	107	-46	108
7	4423,584010	0,000120	74	107	-215	107	-36	108
8	4424,297488	0,000120	77	107	-216	107	-38	108
9	4424,997108	0,000120	73	107	-217	107	-38	108
10	4425,682866	0,000120	77	107	-216	107	-25	107
11	4426,354758	0,000120	76	107	-216	107	-35	107
12	4427,012780	0,000120	76	107	-218	107	-21	107
13	4427,656927	0,000120	79	107	-217	107	-20	107
14	4428,287197	0,000120	76	107	-218	107	-20	107
15	4428,903584	0,000120	78	107	-217	107	-4	107
16	4429,506087	0,000120	81	107	-216	106	-14	107
17	4430,094700	0,000120	79	107	-217	106	-7	107
18	4430,669420	0,000120	82	107	-217	106	-2	107
19	4431,230244	0,000120	82	107	-218	106	-3	107
20	4431,777167	0,000120	82	107	-217	106	-5	107
21	4432,310186	0,000120	82	107	-216	106	-1	107
22	4432,829298	0,000120	85	107	-219	106	3	107
23	4433,334498	0,000120	83	107	-217	106	3	107
24	4433,825784	0,000120	83	107	-218	106	5	107
25	4434,303151	0,000120	87	107	-218	106	5	107
26	4434,766597	0,000120	84	107	-218	106	1	107
27	4435,216117	0,000120	85	107	-218	106	13	107
28	4435,651709	0,000120	84	107	-216	106	9	107
29	4436,073368	0,000120	87	107	-217	106	8	107
30	4436,481092	0,000120	83	107	-216	106	21	108
31	4436,874878	0,000120	88	107	-217	106	1	110
32	4437,254721	0,000120	88	107	-217	106	14	108
33	4437,620618	0,000120	84	107	-218	106	10	108
34	4437,972568	0,000120	88	107	-215	106	29	110
35	4438,310565	0,000120	89	107	-218	106	19	108
36	4438,634607	0,000120	86	107	-216	106	19	112
37	4438,944691	0,000120	90	107	-214	106	20	110
38	4439,240814	0,000120	89	107	-217	106	21	110
39	4439,522973	0,000120	93	107	-209	107	8	113
40	4439,791164	0,000120	98	107	-213	107	28	113

Mögliche Ursachen für diese zeitlich variierenden Offsets sind eine Wellenlängendrift des im IFS 125HR verwendeten HeNe-Lasers sowie eine Positionsdrift des Aperturrads. Letztere wäre durch

eine zwischenzeitliche Veränderung der Apertur bedingt. Während Frequenzänderungen durch Stellungsunterschiede des Aperturrads sich nur schwer quantitativ abschätzen lassen, bewegt sich die Wellenlänge des Lasers gewöhnlich innerhalb einer vom Hersteller spezifizierten Stabilitätsbandbreite, welche beim verbauten Modell für einen Zeitraum von 24 h mit 5 MHz angegeben ist [308]. Sollte diese Bandbreite über einen noch längeren Zeitraum größer ausfallen, so müsste es sich z. B. in Form einer entsprechend großen Standardabweichung über die in Abbildung 6-31 blau eingekreisten GLR-Residuen, welche auf Einzelmessungen über einen Zeitraum von etwa 2 Wochen basieren (Messreihe I), bemerkbar machen. Die beobachtete Standardabweichung beträgt jedoch lediglich nur 1,0 MHz ($3,24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) und ist somit sogar noch kleiner als die spezifizierte Stabilitätsbandbreite des HeNe-Lasers. Auch bei anderen Übergängen mit ähnlich gutem S/R-Verhältnis liegt die genannte Standardabweichung in demselben Größenbereich, welches z. B. anhand von Abbildung 6-8 antizipierbar ist.

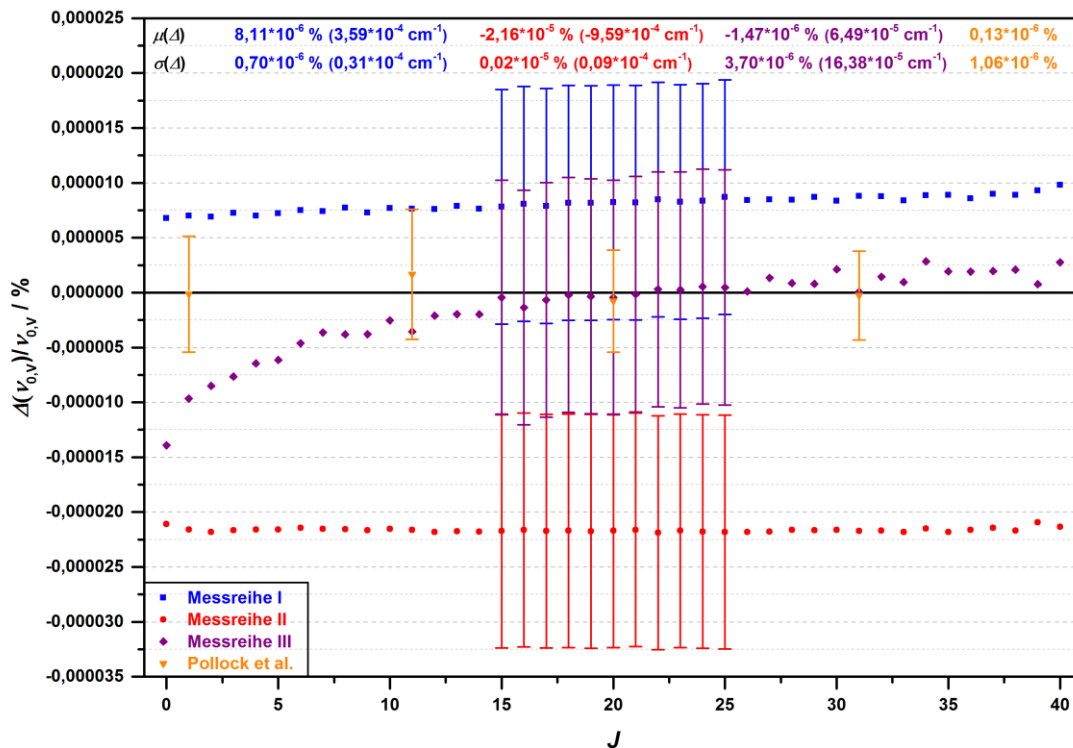


Abbildung 6-30. Vergleich der referenzkorrigierten Vakuumpositionen aus Messreihe I bis III mit den Literaturwerten von Toth [149] und von Pollock et al. [151].

Die mittleren Differenzen zwischen den drei bestimmten Datensätzen betragen während dessen $-1,32 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $-2,98 \cdot 10^{-5} \%$ (Standardabweichungen von $0,03 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $0,07 \cdot 10^{-5} \%$) für Messreihe II zu Messreihe I und $-4,24 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $-9,58 \cdot 10^{-6} \%$ (Standardabweichungen von $1,37 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $3,11 \cdot 10^{-6} \%$) für Messreihe III zu Messreihe I. Dies entspricht mittleren Frequenz-Offsets von -39,6 MHz (Standardabweichung von 0,9 MHz) bzw. -12,7 MHz (Standardabweichung von 4,1 MHz). Die Offsets sind zwar deutlich geringer als die verwendete instrumentelle

Auflösung von $0,002 \text{ cm}^{-1}$, aber dennoch 2,5- bis 8-fach größer als die spezifizierte Stabilitätsbandbreite des verwendeten HeNe-Lasers und sogar 13- bis 40-fach größer als die vorhin bezifferte Standardabweichung über einen Zeitraum von etwa 2 Wochen. Aus diesem Grund ist eine Wellenlängendrift des Referenzlasers als Hauptursache hier eher auszuschließen. Der Offset müsste demnach hauptsächlich durch eine Positionsdrift des Aperturrads verursacht worden sein. Darüber hinaus könnte auch eine geringfügige Justagedrift des optischen Strahlengangs zur beobachteten Frequenzverschiebung beigetragen haben.

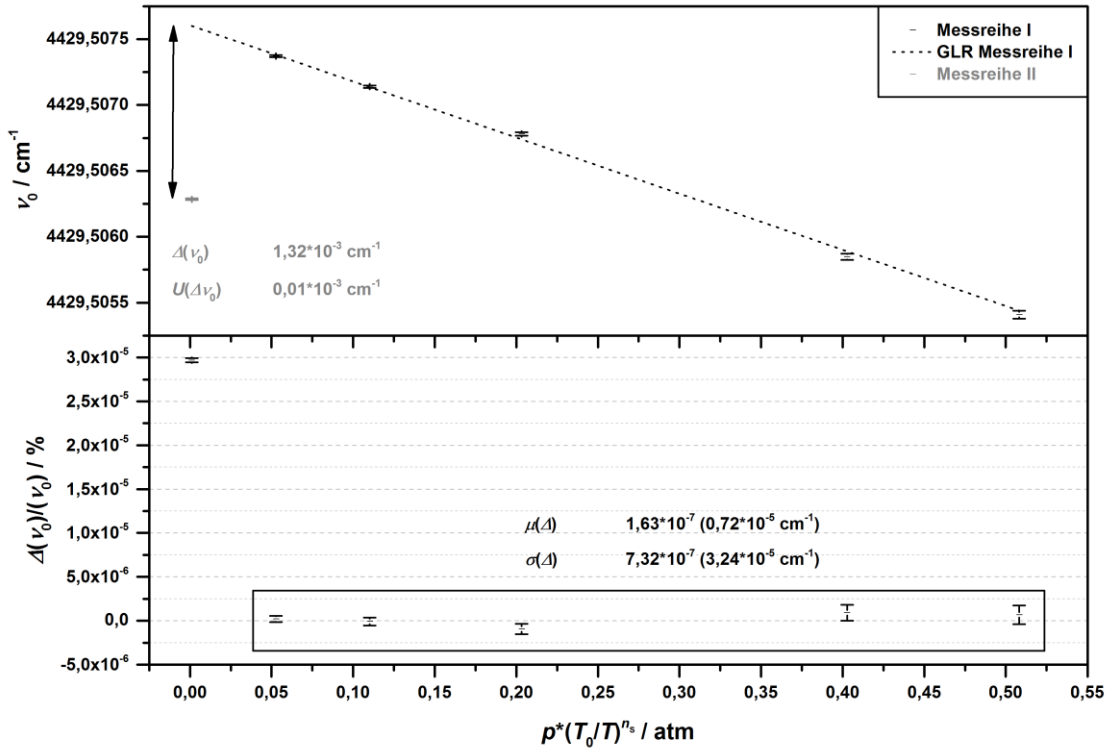


Abbildung 6-31. Vergleich direkt gemessener Linienpositionen aus Messreihe I und II in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Druck.

Zur Überprüfung des Linearitätsverhaltens der Wellenzahlachse wurde für jeden der gemessenen Datensätze eine lineare Regression in Abhängigkeit der Werte von Toth [149] durchgeführt (s. Abbildung I - 1 bis Abbildung I - 3 im Anhang) und die Standardabweichung der Differenzen zur Regressionsgeraden analysiert. Letztere beschreibt die Streuung der gemessenen Vakuumpositionen um das erwartete lineare Verhalten und somit eine mögliche Nichtlinearität der Wellenzahlachse. Die erhaltenen Standardabweichungen betragen $8,88 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe I), $8,26 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe II) und $6,11 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe III). Die ersten beiden stimmen sehr gut miteinander überein, der letzte ist allerdings signifikant höher, welches z. B. durch die beobachteten Profilsymmetrien der Spektralübergänge bedingt sein könnte. Dennoch liegen die bezifferten Streumaße deutlich innerhalb der respektiven Mittelwerte der erweiterten Unsicherheit der Vakuumpositionen von $4,589 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe I), $4,564 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe II) und $4,691 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Messreihe III). Diese Tatsache

indiziert ihrerseits ein insgesamt stabiles Linearitätsverhalten der Wellenzahlachse über einen Zeitraum von insgesamt 11 Monaten.

Schlussfolgerungen

Der Befund zur zeitlich stabilen Linearität der Wellenzahlachse und die Tatsache, dass die Frequenzdrift zwischen den Einzelmessungen einer verhältnismäßig kurzen Messreihe vollständig innerhalb der Stabilitätsbandbreite des HeNe-Lasers liegt, belegen, dass FTIR-Studien mit dem IFS 125HR von etwa 2 Wochen Dauer gut zur Bestimmung von Verschiebungskoeffizienten geeignet sind. Weiterhin zeigt die aus der Referenzkorrektur hervorgehende, nur sehr geringfügige Stauchung der Wellenzahlachse mit einem relativen Beitrag von $3,83 \cdot 10^{-5} \%$ (s. Abschnitt 6.6.1), dass die durchgeführten Messreihen die Voraussetzungen zur Bestimmung von spektralen Referenzdaten bestens erfüllen. Denn das bedeutet, dass die angepassten Linienflächen und Lorentz-Breiten, wie auch die Differenzen der Linienpositionen, um diesen vernachlässigbaren Betrag kleiner sind als bestimmt.

Eine genaue Bestimmung von Vakuumpositionen erfordert jedoch eine sehr zeitnahe, wenn möglich, eine simultane Vermessung eines Referenz-Standards. Zu diesem Zweck werden des Öfteren Referenzzellen eingesetzt. Diese sind mit einem Gas niedrigen Drucks, dessen Vakuumpositionen im anvisierten Spektralbereich besonders gut untersucht sind (z. B. CO, I₂, etc.), gefüllt. Solange die Referenzlinien die zu untersuchende Spektralbande nicht überlagern, kann die Referenzzelle sogar während der FTIR-Messung direkt vor bzw. hinter der Messzelle im optischen Strahlengang platziert werden. An dieser Stelle muss zugleich allerdings betont werden, dass die Bestimmung von absoluten Vakuumpositionen, vor allem aufgrund der wesentlich geringeren Auflösung von FTIR-Instrumenten gegenüber Laser-Aufbauten, nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit war.

7. Zusammenfassung

Die seit Beginn der Industrialisierung, vor allem aufgrund des weitverbreiteten Einsatzes von Düngemitteln, stets zunehmende Konzentration von N_2O in der Erdatmosphäre stellt die Politik und Gesellschaft vor neue Herausforderungen. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Spurengas mittelfristig ein weitaus höheres Treibhauspotential als CO_2 besitzt und bereits jetzt mit einem Beitrag von etwa 6 % signifikant zum anthropogen verursachten trockenen Treibhauseffekt beiträgt [23]. Überdies stellt N_2O die größte Quelle für den katalytischen Ozon-Abbau im 21. Jahrhundert dar [69].

Eine der bedeutendsten Fernerkundungseinrichtungen, welche den bisher nur mäßig verstandenen globalen Kreislauf von N_2O [27–31] erforscht, stellt das TCCON [126,127] dar. TCCON führt weltweite Messungen der N_2O -Atmosphärenkonzentration mithilfe von FTIR-Bodemesstationen in der 00^0_2 - 00^0_0 -Bande des $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ -Hauptisotopologs bei $2,26\text{ }\mu\text{m}$ durch [145]. Zur Auswertung seiner Messdaten benötigt TCCON spektrale Referenzdaten in Form von Linienstärken sowie matrixabhängigen Stoßverbreiterungs- und Stoßverschiebungskoeffizienten für das Voigt-Linienmodell [127]. Die Qualität und Genauigkeit der N_2O -Konzentrationsmessungen hängt demnach direkt von der Güte und Genauigkeit der verwendeten Linienparameter ab.

Die Linienparameter werden bisher der HITRAN-Datenbank [146] entnommen [145] und sind mit einer Unsicherheit von 2 % bis 5 % darin gelistet. Die Labormessungen hierzu entstammen mehreren FTIR-Studien von Toth [147–150]. Den genannten Studien ist allerdings ein Fehlen der Vergleichbarkeit von Messbedingungen, wie z. B. der Zustandsgrößen Druck und Temperatur, sowie der Ermittlung von Messunsicherheiten bis hin zu teilweise vollständig fehlender Angabe ihrer Bestimmungsmethode [147,149,150] und der Unsicherheiten der Linienparameter [147] zu konstatieren. Dies kann zu systematischen Abweichungen in den von TCCON bestimmten N_2O -Konzentrationen und infolgedessen zu Fehlschlüssen im Hinblick auf dessen globalen Kreislauf führen.

Die vorliegende Arbeit verfolgte daher das Ziel einen neuen Datensatz von Voigt-Modell basierten Linienparametern für das TCCON-Fenster bei der HITRAN-Referenztemperatur von 296 K mithilfe der höchstauflösenden FTIR-Spektroskopie messtechnisch zu bestimmen. Zur Sicherstellung der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der gewählten Messbedingungen sollten der Druck und die Temperatur der Gasprobe wie auch die verwendete Absorptionsweglänge auf die SI-Basiseinheiten [153,154] metrologisch rückgeführt werden. Um zudem die Vergleichbarkeit von ermittelten Unsicherheiten zu gewährleisten, sollten die Messergebnisse ein detailliertes Unsicherheitsbudget in Anlehnung an den GUM [155,156] beinhalten.

Für die Bestimmung der Linienparameter wurde das Bruker IFS 125HR FTIR-Spektrometer der PTB eingesetzt. Dieser Modelltyp wird bereits seit Jahren als Standard-Spektrometer vom TCCON benutzt [127,238] und bot daher die optimale Grundlage für die Übertragbarkeit der durchgeführten Labormessungen auf die Feldmessungen. Um das IFS 125HR herum wurde eine Infrastruktur für

Messungen von Gasphasenspektren entwickelt. Die vorliegende Arbeit befasste sich hierbei vorrangig mit der Konzeption und dem Aufbau eines Systems zur Handhabung von Gasproben ebenso wie der Anbindung optischer Gaszellen an das konstruierte Gashandling-System, der Ausstattung der Messzellen mit Sensoren für genaue Messung des Gasdrucks und der Temperatur wie auch der Sicherstellung ihrer externen Temperaturregulierung.

Das Gashandling-System wurde als Verbindungseinheit zwischen den benutzten Messzellen, den verwendeten Drucksensoren, den Gasreservoirs und einer zum Evakuieren benötigten Pumpe konzipiert und konstruiert. Dieses ist für die Handhabung von inerten Gasen im Druck- und Temperaturbereich von ca. 0 hPa bis 2000 hPa bzw. ca. 250 K bis 300 K ausgelegt und besteht aus zwei Hauptsegmenten. Hierzu zählt eine feste Schalteinheit zwischen unterschiedlichen Gasreservoirs mit einer Feinsteuerung des Gasflusses und ein flexibles Segment für den Anschluss unterschiedlicher Zellen sowie die Richtungssteuerung des Gasflusses.

Im Rahmen der Entwicklung der Infrastruktur wurde eine in der Probenkammer des IFS 125HR verwendete Singlepass-Zelle für die FTIR-Messung vorbereitet. Die erweiterte Unsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ (Zweifache Standardunsicherheit) [155,156] in der Bestimmung ihrer optischen Länge beträgt 0,15 %. Zur Messung der Temperatur bzw. des Drucks in der Zelle wurde sie mit insgesamt sechs Pt100-Widerstandsthermometern und einem Satz aus insgesamt vier kapazitiven Membranmanometern bestückt. Die Temperierung der Zelle konnte über eine spezielle Vakuumdurchführung von der Temperatur des Spektrometergehäuses nahezu vollständig entkoppelt werden. Die typischen Werte für die zeitliche Temperaturstabilität und die räumliche Temperaturinhomogenität (jeweils zweifache Standardabweichung) während einer bei 296 K durchgeführten FTIR-Messung von $4 \cdot 10^{-3}$ K ($1 \cdot 10^{-3}$ %) bzw. 0,15 K (0,05 %) unterstreichen die Effektivität der Temperierung.

Neben der Singlepass-Zelle wurde auch eine Langwegzelle vom White-Typ an das Gasversorgungssystem adaptiert. Die erweiterte Unsicherheit der hier verwendeten, metrologisch rückgeführten [236], optischen Längen liegt zwischen 0,05 % und 0,15 %. Zur Druckmessung wurde derselbe Satz an Sensoren wie bei der Singlepass-Zelle verwendet. Bei der Temperaturmessung kamen zwei Pt100-Sensoren zum Einsatz. Durch die Temperierung der Zelle konnte bei der Messtemperatur von 296 K eine zeitliche Stabilität von besser als 0,02 K ($5 \cdot 10^{-3}$ %) sowie eine mithilfe der beiden Sensoren gemessene räumliche Inhomogenität von weniger als 0,26 K (0,09 %) erreicht werden.

Zur Sicherstellung der Verlässlichkeit und Genauigkeit der Druckmessung wurden die verwendeten Membranmanometer regelmäßig gegen ein Normalmessgerät der PTB-Fachlaboratorien für Druck bzw. Vakuummetrologie kalibriert. Hierdurch konnten die in dieser Arbeit gemessenen Druckwerte auf die SI-Basiseinheiten [153,154] metrologisch rückgeführt werden. Unter Berücksichtigung der Kalibrierergebnisse und der Druckvariation während des Messverlaufs konnte der für eine FTIR-Messung um 1 hPa bzw. im Bereich von 50 hPa bis 1300 hPa liegende charakteristische Gasdruck

mit einer erweiterten kombinierten Unsicherheit von 0,08 % bis 0,72 % bestimmt werden. Die dazugehörige Messunsicherheit wurde hierbei gemäß den Richtlinien des GUM [155,156] ermittelt.

Eine Kalibrierung der benutzten Pt100-Widerstandsthermometer konnte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls verwirklicht werden. Hierbei wurden die beiden White-Zellen-Sensoren gegen Normal-Thermometer beim LNE kalibriert und damit die metrologische Rückführung der hiermit gemessenen Temperaturwerte auf die ITS-90 [259] ermöglicht. Die Singlepass-Zellen-Sensoren wurden zwei internen Vergleichen, einmal gegen ein kalibriertes Pt25-Widerstandsthermometer des PTB-Fachlaboratoriums für Feuchte und Thermisches Zustandsverhalten sowie ein zweites mal innerhalb der eigenen Arbeitsgruppe gegen die beim LNE kalibrierten White-Zellen-Sensoren unterzogen. In der erweiterten kombinierten Unsicherheit der für eine FTIR-Messung charakteristischen Temperatur von 0,07 % bis 0,09 % sind neben den Kalibrierergebnissen auch die Beiträge seitens ihrer zeitlichen Variation und der räumlichen Inhomogenität mitinbegriffen. Die Messunsicherheit wurde hierbei in Anlehnung an den GUM ermittelt.

Der Einfluss von Probenverunreinigungen auf die erhaltenen Messergebnisse konnte in dieser Arbeit durch Benutzung von hochreinen N₂O-Proben ($\geq 99,999\%$) sowie eines vom VSL metrologisch zertifizierten Standard-Luft-Gemisches mit der spezifizierten Reinheit von 99,99998 % minimiert werden.

Das Hauptaugenmerk bei der Planung der FTIR-Messreihen lag auf der direkten Abhängigkeit der Teilchenkonzentration von der Linienstärke und somit auf deren hohen Bedeutung für die TCCON-Messungen. Daher wurden die Rahmenbedingungen der Messungen zur Bestimmung der Linienstärken so ausgewählt, dass Linienprofileffekte höherer Ordnung vernachlässigt werden konnten. Hierzu wurde eine Messreihe bei der Temperatur von 296 K und einem Druck um 1 hPa mit der White-Zelle durchgeführt. Zur Bestimmung der Stoßparameter in reinem N₂O und in Luft musste ein Druckereich gewählt werden, in welchem die Linienverbreiterung durch intermolekulare Stöße über die Doppler-Verbreiterung dominiert. Daher wurden zwei weitere Messreihen bei der Temperatur von 296 K jeweils über einen großen Teil des atmosphärischen Druckbereichs von etwa 50 hPa bis 1000 hPa bzw. 200 hPa bis 1300 hPa mit der Singlepass-Zelle durchgeführt.

Die wesentlich bedeutendere Rolle von Linienstärken und den Stoßparametern in Luft für die TCCON-Messungen wurde bei der darauf optimierten Auswertungsprozedur dadurch berücksichtigt, dass zunächst die Stoßparameter in reinem N₂O aus direkter Messung in der 00⁰2-00⁰0-Bande mithilfe des Voigt-Linienmodells bestimmt wurden. Die eigens gemessenen Eigenverbreiterungskoeffizienten wurden anschließend als Input-Parameter zur Voigt-Profil-Modellierung der Niederdruckmessungen verwendet. Die daraus resultierenden Linienstärken wurden ihrerseits als Input-Parameter zur Voigt-Profil-Modellierung der Messungen an den N₂O-Luft-Gemischen benutzt. Aus deren Ergebnissen wurden mithilfe der Stoßparameter in reinem N₂O schließlich die Stoßparameter in Luft

ermittelt. Alle Linienparameter wurden zunächst ausschließlich für die Linien R0 bis R40 des R-Zweigs der TCCON-Bande bestimmt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Eigenverbreiterungskoeffizienten wurden zum ersten Mal durch direkte hochauflösende Messungen bestimmt. Ihr Vergleich mit dem Interpolationsmodell von Toth [147] zeigte signifikante Abweichungen für die Übergänge R0 bis R2 und eine Übereinstimmung innerhalb der gegebenen erweiterten Unsicherheiten für R3 bis R40. Die übereinstimmenden Ergebnisse bekräftigten demnach die Gültigkeit des Interpolationsmodells innerhalb der dazugehörigen Unsicherheiten als erste Näherung für die entsprechenden Rotationsquantenzahlen. Der mittlere Offset des Interpolationsmodells gegenüber dieser Studie beträgt für die übereinstimmenden Übergänge 1,0 %, die Standardabweichung der individuellen Differenzen 0,80 %. Verbesserungen der vorliegenden Arbeit gegenüber der Vergleichsstudie sind die direkte wie auch simultane Messung der Verbreiterungskoeffizienten in der $00^02\text{-}00^00$ -Bande, die um den Faktor 5,5 höhere verwendete Spekt-
ralauflösung und ihre robuste Bestimmungsmethode mittels der generalisierten linearen Regression über einen fast doppelt so großen atmosphärischen Druckbereich. Außerdem bieten die gegebene metrologische Rückführung des Gasdrucks und Validierung der Temperaturmessung den Vorteil einer zuverlässigen und genauen Charakterisierung der Messbedingungen. Als weitere Verbesserung gegenüber dem Interpolationsmodell ist das detailliert beschriebene Unsicherheitsbudget zu nennen. Dieses enthält Beiträge seitens der Druck- und Temperaturmessung, der Fit-Unsicherheit der Lorentz-Breiten, des Einflusses der Instrumentenverbreiterung, des Temperaturkoeffizienten der Eigenverbreiterung und der durchgeführten generalisierten linearen Regression. Die Unsicherheitsbeiträge von Druck und Temperatur wurden hierbei gemäß den Richtlinien des GUM [155,156] ermittelt und stellen damit die Vergleichbarkeit ihrer Bestimmungsmethode sicher. Trotz dieses umfangreichen Budgets konnte die Unsicherheit der Eigenverbreiterungskoeffizienten, abhängig von der Rotationsquantenzahl, um einen Faktor 5 bis 14 gesenkt werden. Die erweiterte relative Unsicherheit der hier erhaltenen Ergebnisse beträgt hierbei im Mittel 0,26 %, die dazugehörige Standardabweichung der Einzelwerte 0,08 %.

Im Falle der Eigenverschiebungskoeffizienten konnte in dieser Arbeit die von Toth vermutete [147], aber nicht nachweisbare Abhängigkeit vom Rotationszustand des Moleküls anhand von direkten Messungen in der $00^02\text{-}00^00$ -Bande in Übereinstimmung mit der Theorie [162] erstmals experimentell bestätigt werden. Die vorgestellten Messungen stellen überdies die erste breitbandige, hochauflösende Studie von N_2O -Eigenverschiebungskoeffizienten überhaupt dar. Die erhaltenen Verschiebungskoeffizienten weisen im Durchschnitt eine erweiterte relative Unsicherheit von 9,46 % auf, wobei die dazugehörige Standardabweichung bei 5,33 % liegt. Die bisherige Unsicherheit des konstanten Wertes von Toth konnte somit, je nach Quantenzahl, um einen Faktor von 2 bis 13 gesenkt werden.

Alle in dieser Arbeit bestimmten Linienstärken stimmen mit den in der Literatur für die TCCON-Bande vorhandenen Messungen und Berechnungen von Toth [149,150] sowie den Messungen von Daumont et al. [304] innerhalb der gegebenen erweiterten Unsicherheiten überein. Die mittlere Differenz der Vergleichsdatensätze zur vorliegenden Studie beträgt 1,22 % (Messung von Toth), 0,58 % (Berechnung von Toth) bzw. -0,54 % (Daumont et al.). Die dazugehörige respektive Standardabweichung liegt bei 2,86 %, 0,61 % bzw. 0,30 %. Die gemessenen Vergleichsdatensätze konnten um Messungen für die Übergänge R0 (Toth) bzw. R24 und R40 (Daumont et al.) ergänzt werden. Zugleich wurden gleich mehrere Aspekte durch die vorliegende Studie verbessert: Hierzu zählen die um den Faktor 3 bis 5,5 höhere Auflösung in den gemessenen Spektren und die Berücksichtigung der Instrumentenverbreiterung. Besonders hervorzuheben sind allerdings die Verwendung einer hochreinen Probe, welche einen um mindestens zwei Größenordnungen kleineren spezifizierten Anteil an Verunreinigungen aufweist, ebenso wie die metrologische Rückführung der optischen Absorptionslänge sowie der beiden Zustandsgrößen Druck und Temperatur. Hierdurch wurde eine zuverlässige und genaue Bestimmung der Linienstärken ermöglicht, da systematische Abweichungen in den genannten Parametern zu signifikant abweichenden Linienstärken und somit auch zur Missinterpretation der TCCON-Messungen führen können. Das in dieser Arbeit umfangreich beschriebene Unsicherheitsbudget konnte im Vergleich zu den bisherigen Studien u. a. um den Beitrag seitens der Bestimmung des Stoffmengenanteils und der Fit-Unsicherheit der Linienflächen erweitert werden. Das Budget beinhaltet außerdem die besonders wichtigen Beiträge seitens der Messung des Drucks, der Temperatur und der Absorptionslänge. Der Mittelwert der erweiterten Unsicherheiten der gemessenen Linienstärken beträgt 0,32 %, die dazugehörige Standardabweichung 0,12 %. Somit konnten die bisherigen Unsicherheiten, je nach Studie und Übergang, um einen Faktor von 5 bis 83 gesenkt werden.

Die vorliegenden Ergebnisse zur Luftverbreiterung stimmen bis auf die Übergänge R15 und R33 mit den in der TCCON-Bande durchgeführten Messungen von Toth [148] innerhalb der erweiterten Unsicherheiten überein. Der Vergleich der Ergebnisse mit seinem Interpolationsmodell [148] zeigte sogar eine vollständige Übereinstimmung beider Datensätze. Die vorliegende Studie konnte somit, wie bereits schon im Falle der Eigenverbreiterung, bestätigen, dass die Luftverbreiterungskoeffizienten im Rahmen der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten unabhängig vom Schwingungszustand des Moleküls sind. Die Messwerte von Toth konnten außerdem um die ersten direkten Messungen zu den Übergängen R0 und R40 ergänzt werden. Die Differenz der Vergleichsstudien zu dieser Studie beträgt im Mittel -0,32 % (Messung) bzw. 0,36 % (Interpolationsmodell), die respektive Standardabweichung 1,59 % bzw. 0,64 %. Die Verbesserungen dieser Arbeit gegenüber den Vergleichsdaten entsprechen denen wie sie auch bei der Eigenverbreiterung und Eigenverschiebung erreicht werden konnten. Der Mittelwert und die Standardabweichung der erweiterten Unsicherheiten von Luftverbreiterungskoeffizienten liegen in der vorliegenden Studie bei 0,29 % bzw. 0,13 %. Die bisherigen Unsicherheiten wurden somit um einen Faktor von 5 bis 39 gesenkt.

Bei den ermittelten Luftverschiebungskoeffizienten wurde eine teilweise Übereinstimmung mit den Messungen von Toth [148] innerhalb der erweiterten Unsicherheiten beobachtet. Der Vergleich mit seinem empirischen Modell [149] zeigte, bis auf den Übergang R1, sogar eine vollständige Übereinstimmung beider Datensätze. Auch in diesem Fall konnten die bisherigen Messungen um fehlende Werte für R0 und R40 ergänzt werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine insgesamt stärkere Abhängigkeit des Luftverbreitungskoeffizienten vom Rotationszustand des Moleküls als die Vergleichsdaten, insbesondere als die Modellierung. Die Verbesserungen dieser Arbeit gegenüber den Vergleichsdaten fallen analog zur Luftverbreitung aus. Die mittlere erweiterte Unsicherheit der erhaltenen Koeffizienten beträgt 15,8 %, die Standardabweichung 39,8 %. Dies entspricht einer Senkung der bisherigen Unsicherheiten um einen Faktor von 2 bis 22.

Hiermit konnte das zu Beginn dieser Arbeit gesetzte Ziel in Form der Bestimmung eines neuen Datensatzes von Voigt-Linienparametern im TCCON-Fenster für eine Temperatur von 296 K mit einem detaillierten Unsicherheitsbudget in Anlehnung an den GUM [155,156] erfolgreich realisiert werden. Die aufgrund ihres erheblichen Unsicherheitsbeitrags besonders wichtige Einflussgröße Druck konnte bei allen Messungen auf die SI-Basiseinheiten [153,154] metrologisch rückgeführt werden. Dasselbe gilt auch für die Absorptionsweglänge sowie die Temperatur im Falle der Linienstärken. Die metrologische Rückführung der Temperatur ist hierbei aufgrund der Sensibilität von Linienstärken mancher Rotationsschwingungsübergänge gegenüber geringfügigen Temperaturänderungen besonders hervorzuheben.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die vorliegende Arbeit dazu beigetragen hat eine weltweit einzigartige FTIR-Infrastruktur zur Bestimmung von spektralen Referenzdaten bedeutender Spurengase der Erdatmosphäre zu realisieren und metrologisch zu charakterisieren. Hiermit wurde eine wichtige Grundlage zur Validierung der Verlässlichkeit und Genauigkeit von Fernerkundungsmessungen und somit der Prognosen der zukünftigen Entwicklung der Atmosphärenzusammensetzung sowie der Klimaentwicklung geschaffen.

8. Ausblick

Die vorgestellte FTIR-Infrastruktur mit dem IFS 125HR, den erprobten Messzellen und Sensoren bietet aus mehreren Gründen eine solide Basis für künftige IR-Studien: An dieser Stelle wäre zunächst das für den breiten IR-Bereich von ca. $0,6\text{ }\mu\text{m}$ bis $16,6\text{ }\mu\text{m}$ ausgelegte IFS 125HR zu nennen. Die Charakterisierung seiner Wellenzahlachse und seiner Instrumentenfunktion sowie das herausragende Vakuum von $<1\cdot 10^{-4}\text{ hPa}$ mit insignifikantem Einfluss der Absorption durch atmosphärisches H_2O und CO_2 stellen eine wichtige Grundlage hierfür dar. Weiterhin sind die sich über den atmosphärischen Temperaturbereich erstreckende, ausgezeichnete Temperaturstabilität der vorgestellten Singlepass-Zelle, die Auslegung des Gashandling-Systems und der Singlepass-Zelle für Messungen im Gasflussbetrieb wie auch die ausgiebige Charakterisierung der verwendeten Druck- und Temperatursensoren zu betonen. Überdies bietet die LISA-PTB-Software [297,298] die Möglichkeit der Spektrenmodellierung mithilfe von Linienprofilen höherer Ordnung, z. B. unter Einbeziehung der quadratischen Näherung [201,218–222] für die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Relaxation und/oder der Näherung 1.Ordnung von Rosenkranz [227] für die Linienkopplung.

Während Linienprofilstudien vorrangig zur Grundlagenforschung, u. a. auch in Form von Referenzdaten für ab initio oder semi-klassische Studien, beitragen, können spektrale Liniendaten nicht nur für weitere Banden von N_2O , wie z. B. für das NDACC-Fenster zwischen $2481,30\text{ cm}^{-1}$ und $2482,60\text{ cm}^{-1}$ [119], sondern auch für andere bedeutende Konstituenten der Erdatmosphäre, wie H_2O , NO_x , O_3 , CO_2 , CO und CH_4 generiert werden. In dem Zusammenhang ist auch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Linienparametern im gesamten atmosphärischen Bereich ein wichtiger Punkt, der weiterer Forschungsarbeit bedarf. Dies sollte aufbauend auf der EUMETRISPEC-Initiative [236] zu N_2O , CO_2 , CO und CH_4 fortgeführt werden. Anwendungsbeispiele für spektrale Liniendaten wären neben den bereits genannten TCCON- [126,127] und NDACC-Fernerkundungsmessungen z. B. flugzeugbasierte in-situ-Studien an H_2O [309] oder die Untersuchung der Wolkenbildung anhand von isotopenaufgelösten Messungen [310]. Das Anwendungsspektrum von Liniendaten lässt sich ebenso auf die Vermessung von extraterrestisch relevanten Molekülen ausdehnen. Außerdem können die Linienparameter auch als Referenzdaten für optische Gassensoren in Medizin und Industrie dienen, welche z. B. die Einhaltung von gesetzlichen Richtlinien im Rahmen des Arbeitsschutzes sicherstellen oder zur Steuerung von Industrieanlagen, Reaktoren und Verbrennungsmaschinen eingesetzt werden. Als aktuelle Beispiele seien hier die Entwicklung von Laser-Spektrometern zur Bestimmung der H_2O -Konzentration und Temperaturmessung in Verbrennungsmotoren [311] und der Konzentrationsanalyse gleich mehrerer Spezies in biomassebasierten Verbrennungsanlagen [312] zu nennen. Eine weitere, im Moment noch eher exotische, Anwendung ist die Verwendung von sehr genau bestimmten Linienparametern als Alternativroute zur Bestimmung der Boltzmann-Konstante, wie dies kürzlich bereits erprobt [313–315] wurde.

Ein wichtiger Stichpunkt hinsichtlich der weiteren Entwicklung der bestehenden Infrastruktur ist die regelmäßige Vermessung von Frequenz-Standards in Form von Referenzzellen. Hiermit ließen sich nicht nur Vakuumpositionen, welche besonders im Rahmen der Grundlagenforschung Verwendung finden [316–320], bestimmen, sondern auch die zeitliche Drift und das Linearitätsverhalten der Frequenzachse langfristig charakterisieren. Ebenso wäre eine Studie zum Linearitätsverhalten der unterschiedlichen Detektor-Verstärker-Kombinationen des IFS 125HR von Interesse. Da die Metrologie außerdem zum Ziel hat, alle wichtigen Unsicherheitsbeiträge zu einem Messergebnis zu quantifizieren, sind auch Untersuchungen zum Einfluss von vorgegebenen Fit-Parametern, der angepassten Basislinie, des gewählten Linienmodells sowie der Instrumentenfunktion auf die resultierenden Linien-
daten anzustreben. Ein weiterer Punkt wäre die metrologische Validierung der LISA-PTB-Software. Hier bietet sich z. B. ein Vergleich mit anderen Fit-Codes anhand von sehr gut untersuchten Linienparametern an.

Anhang

A. Modellierungen von dynamischen Viskositäten

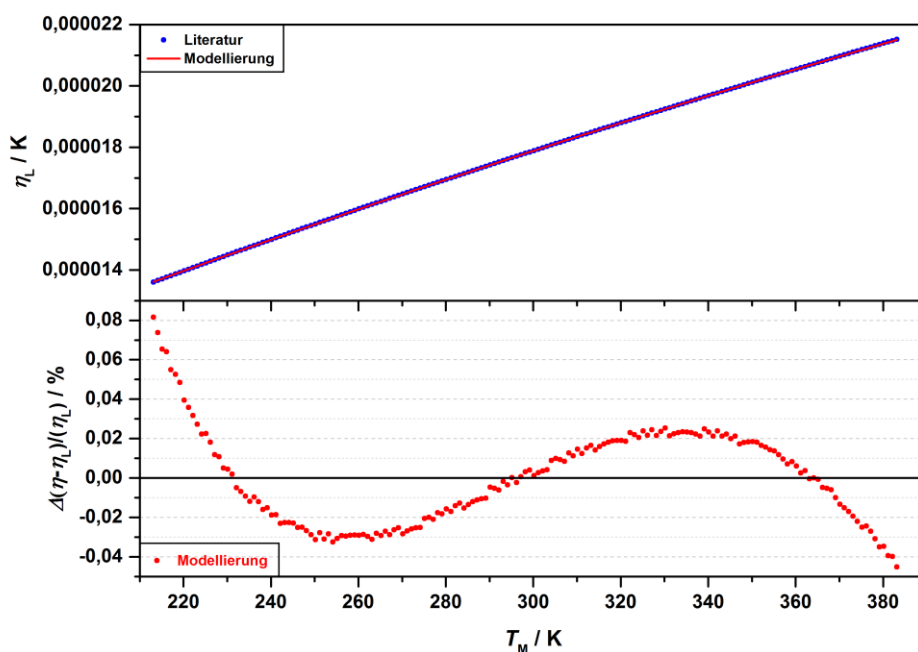


Abbildung A - 1. Polynomielle Modellierung der dynamischen Viskosität [276] von Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

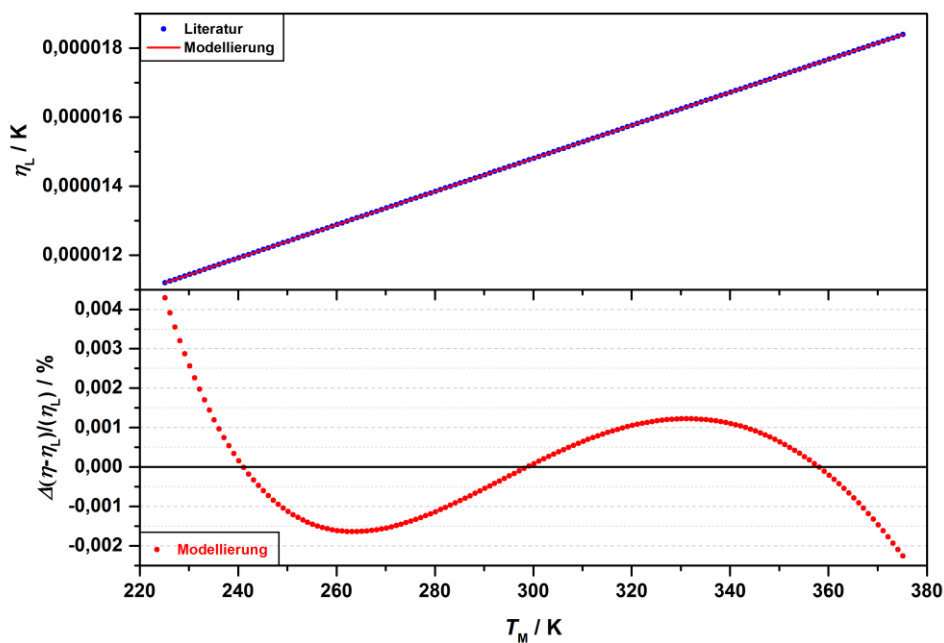


Abbildung A - 2. Polynomielle Modellierung der dynamischen Viskosität [277] von Distickstoffmonoxid in Abhängigkeit von der Temperatur.

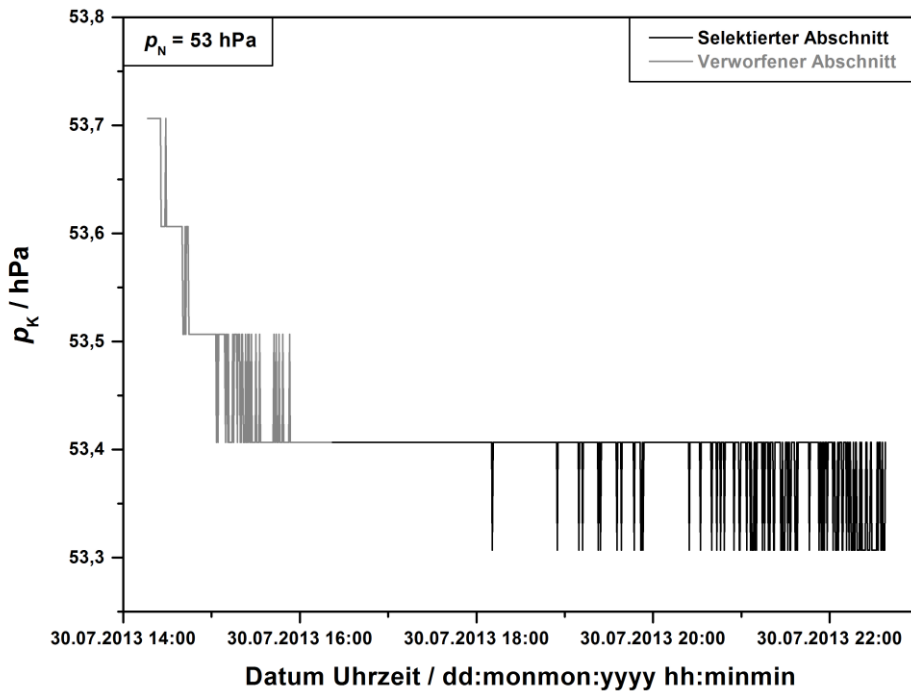
B. Druckverläufe

Abbildung B - 1. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 53 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

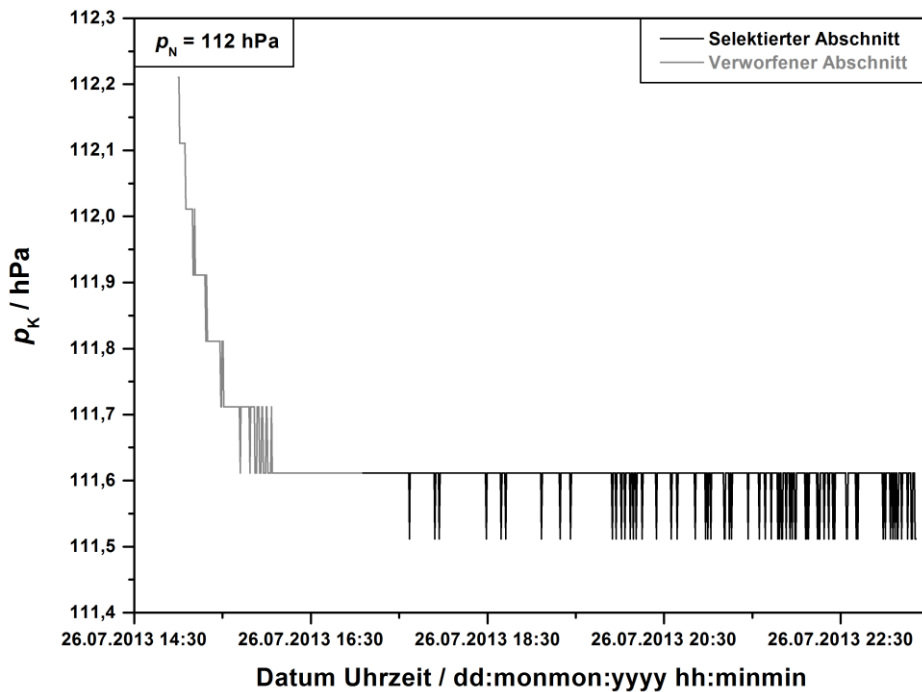


Abbildung B - 2. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 112 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

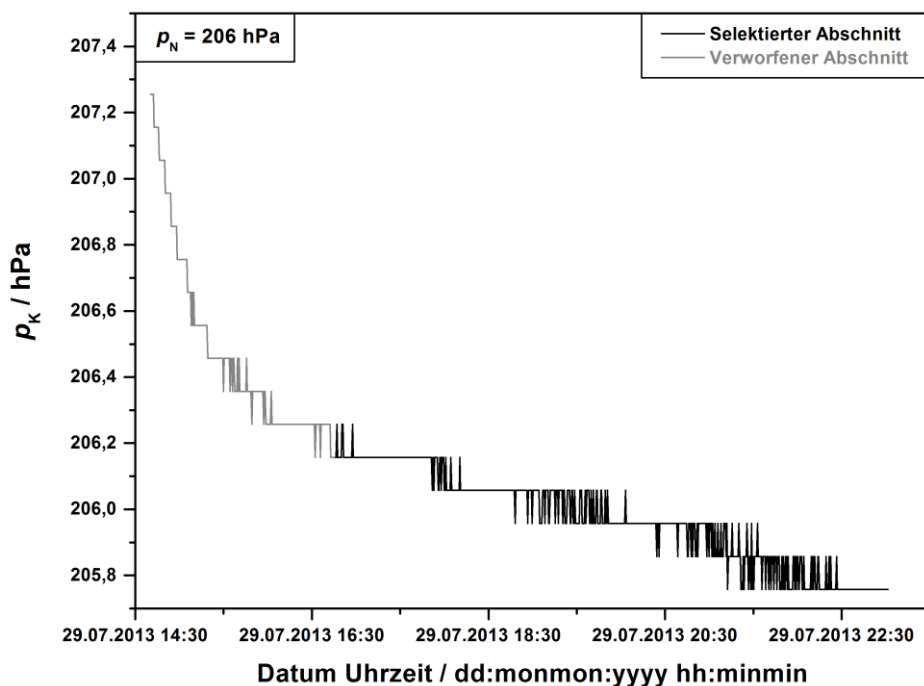


Abbildung B - 3. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 206 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

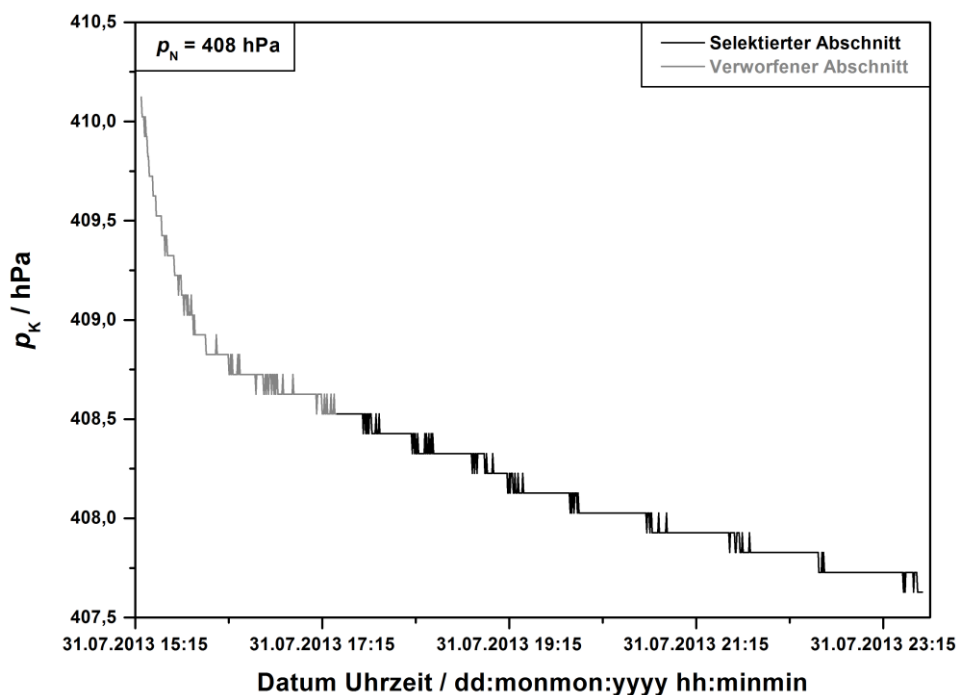


Abbildung B - 4. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 408 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

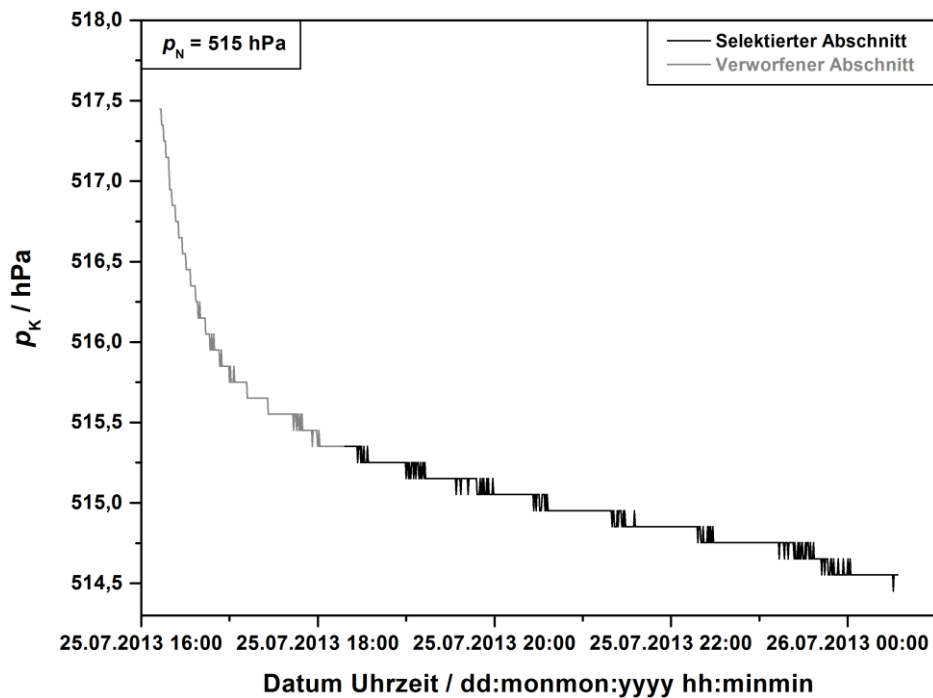


Abbildung B - 5. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 515 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

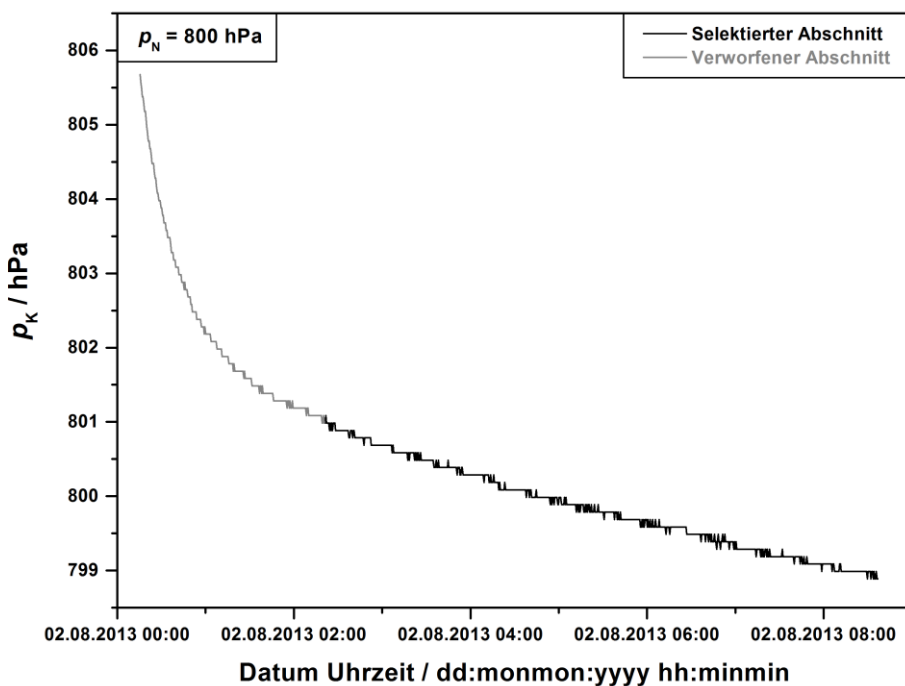


Abbildung B - 6. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 800 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

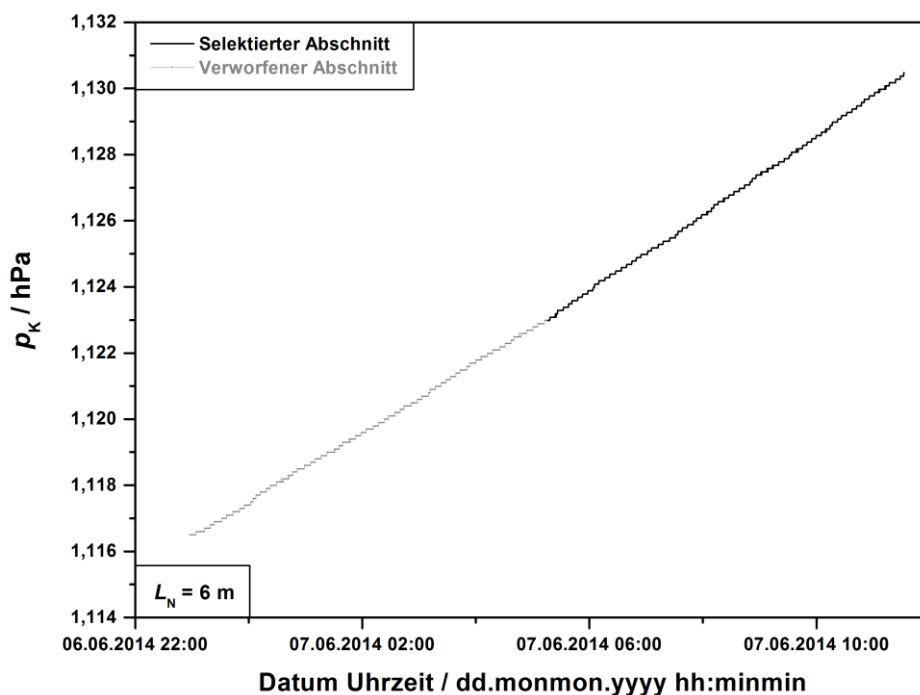


Abbildung B - 7. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit der nominellen Zelllänge von 6 m aus Messreihe II. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

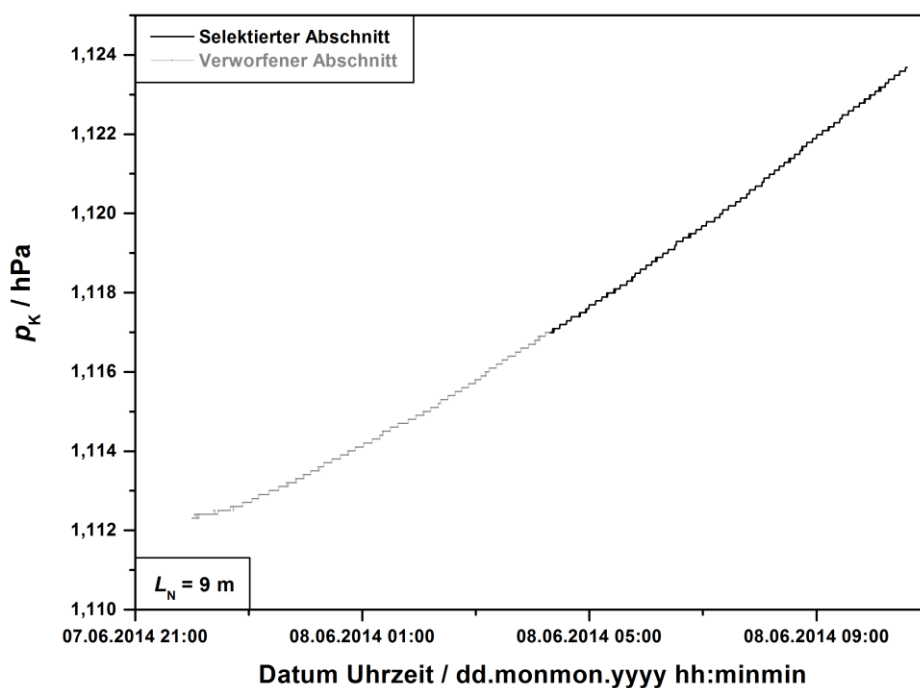


Abbildung B - 8. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit der nominellen Zelllänge von 9 m aus Messreihe II. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

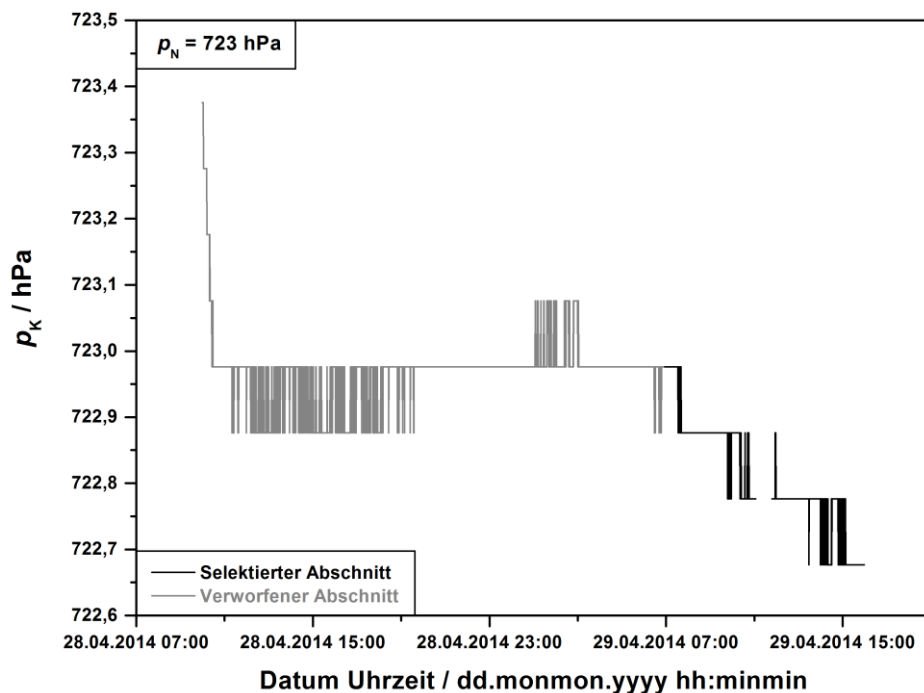


Abbildung B - 9. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 723 hPa aus Messreihe III. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

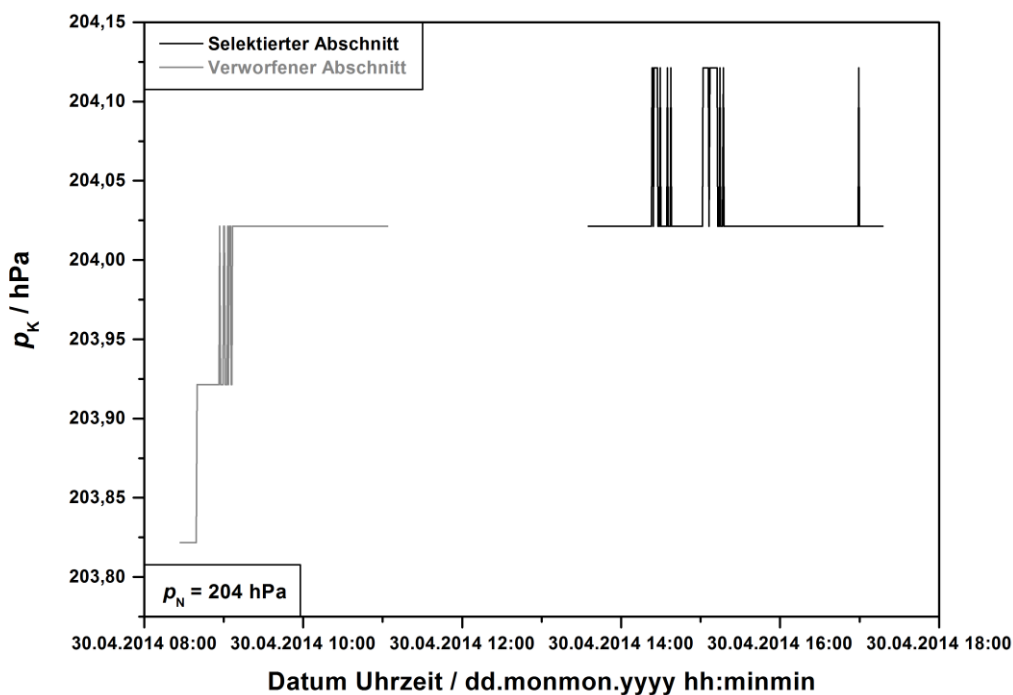


Abbildung B - 10. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 204 hPa aus Messreihe III. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

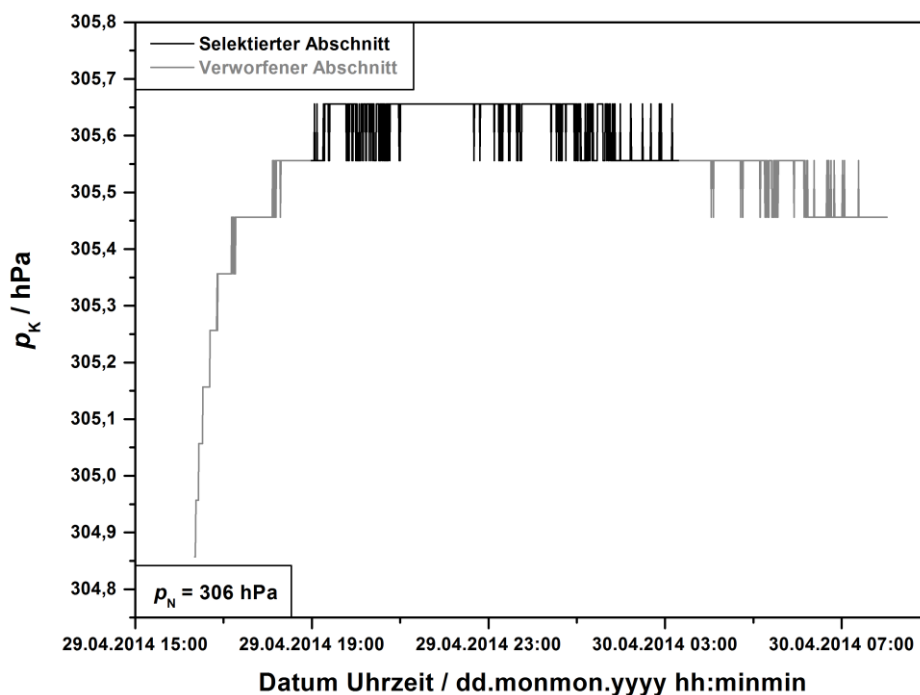


Abbildung B - 11. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 306 hPa aus Messreihe III. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

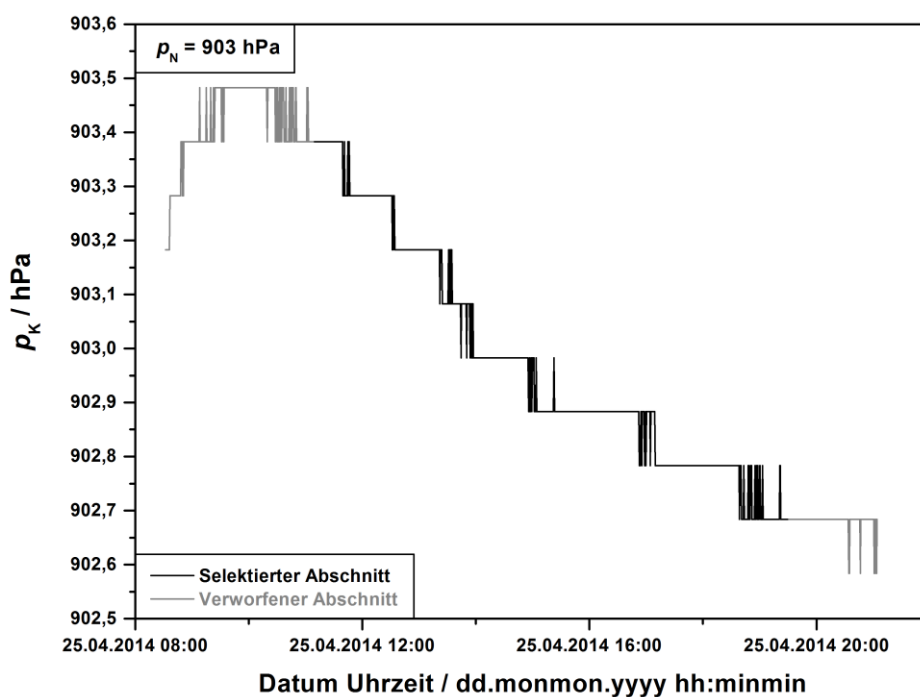


Abbildung B - 12. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 903 hPa aus Messreihe III. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

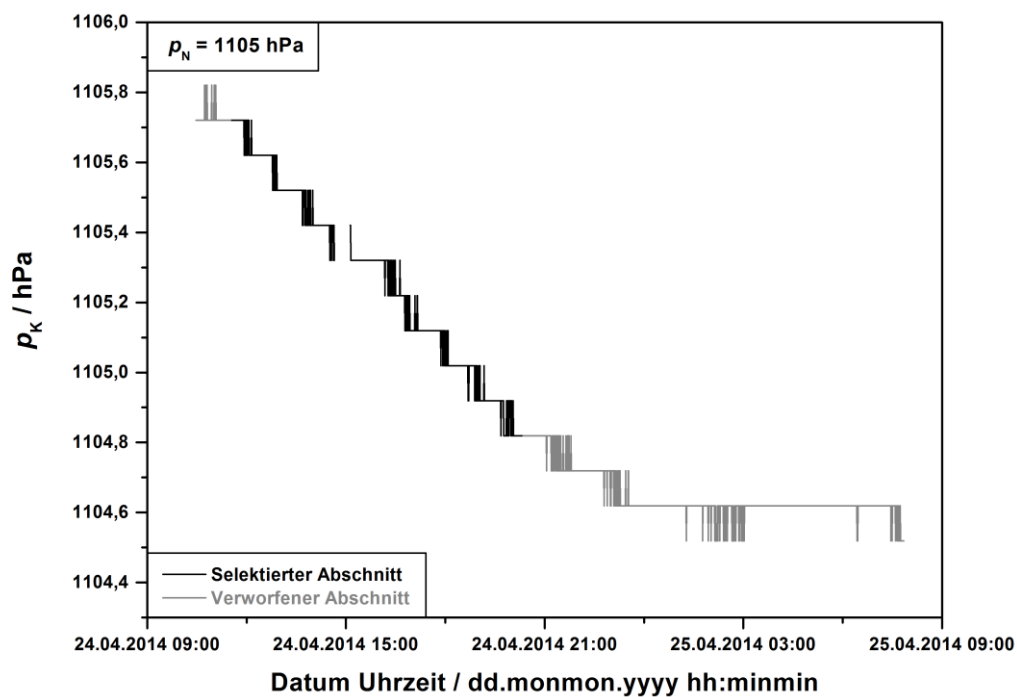


Abbildung B - 13. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1105 hPa aus Messreihe III. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

C. Modellierung der Vergleichsdaten der Zellsensoren (milliK-Messkette)

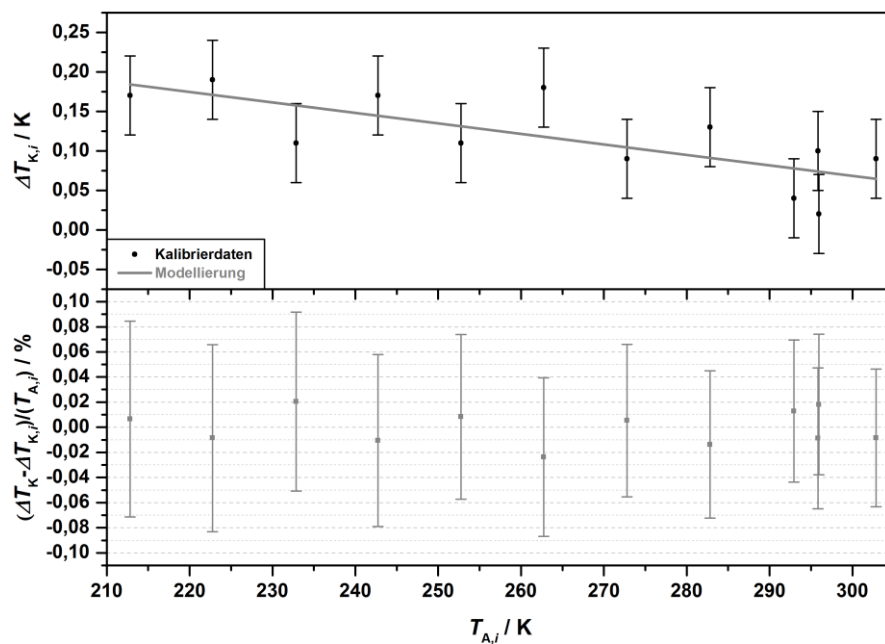


Abbildung C - 1. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Zellsensors 1 (milliK-Messkette) vom November 2013.

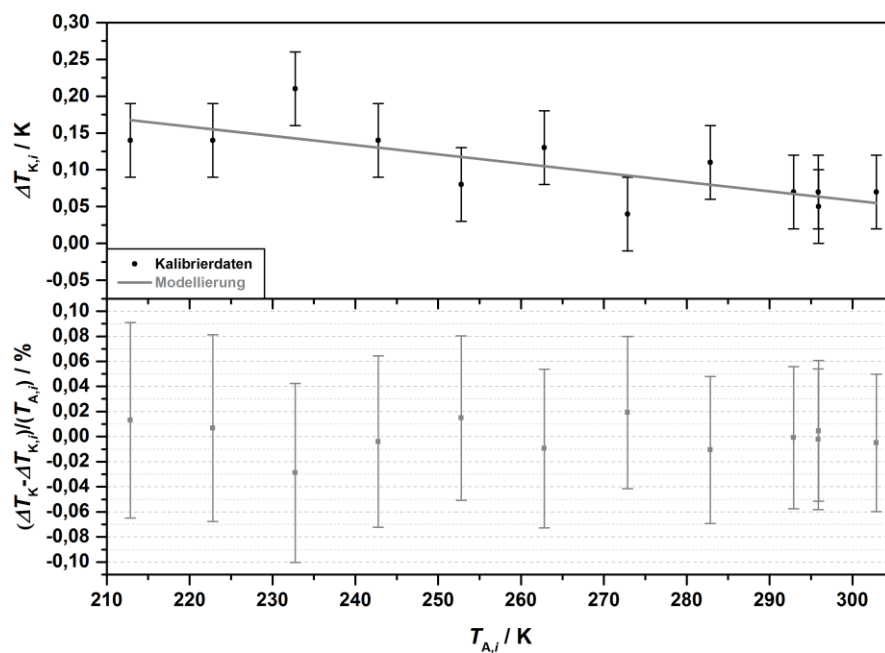


Abbildung C - 2. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Zellsensors 3 (milliK-Messkette) vom November 2013.

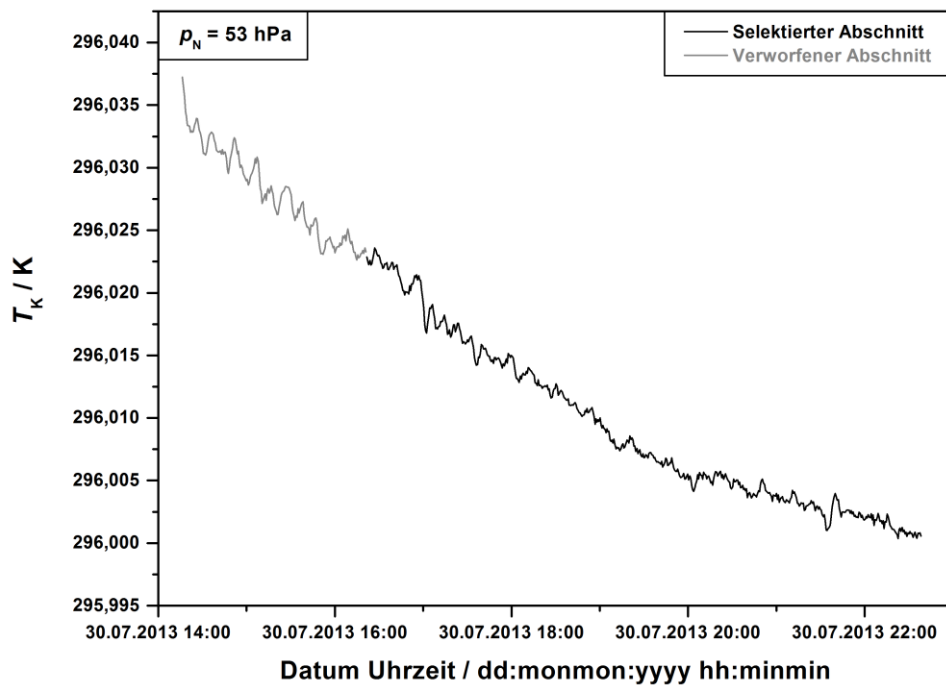
D. Temperaturverläufe

Abbildung D - 1. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 53 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

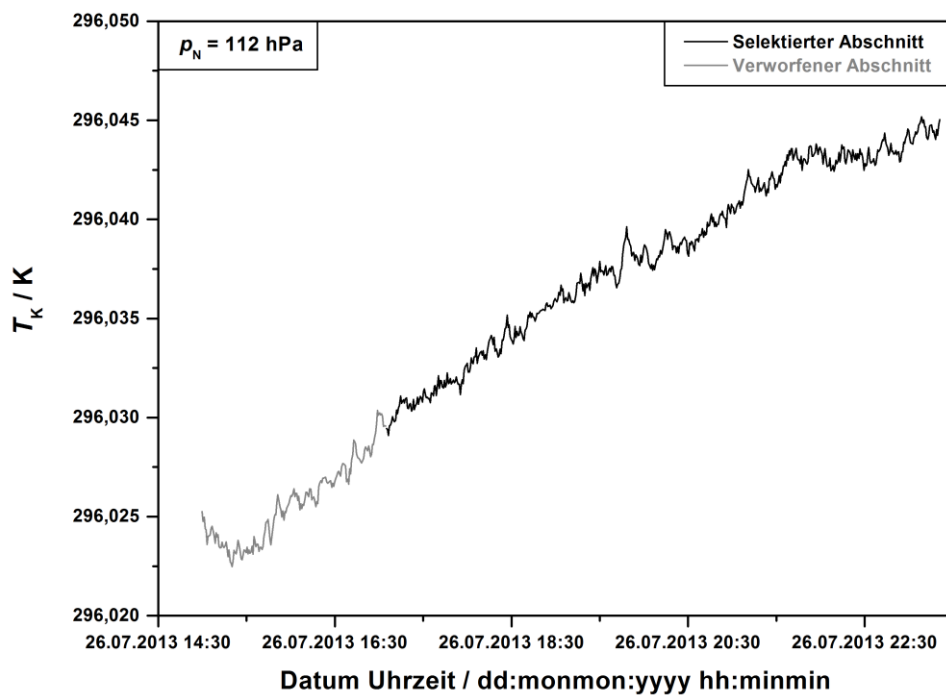


Abbildung D - 2. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 112 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

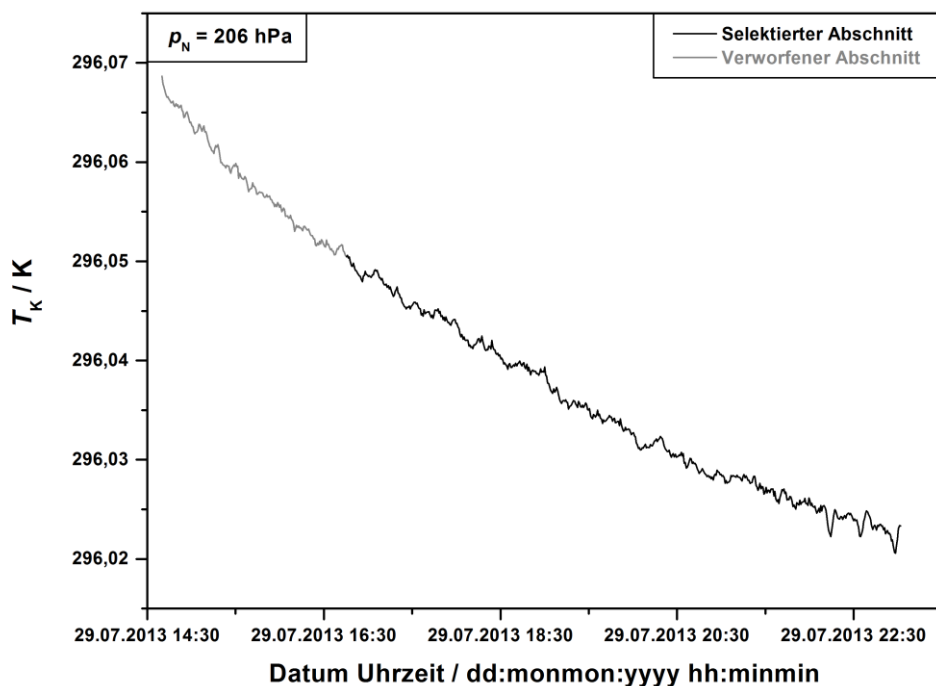


Abbildung D - 3. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 206 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

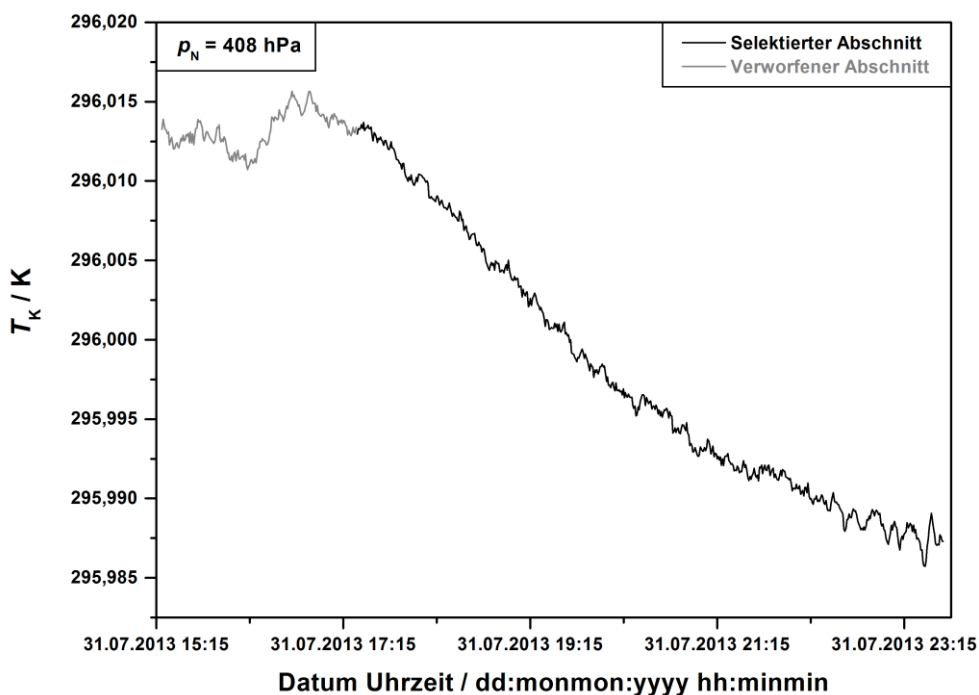


Abbildung D - 4. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 408 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

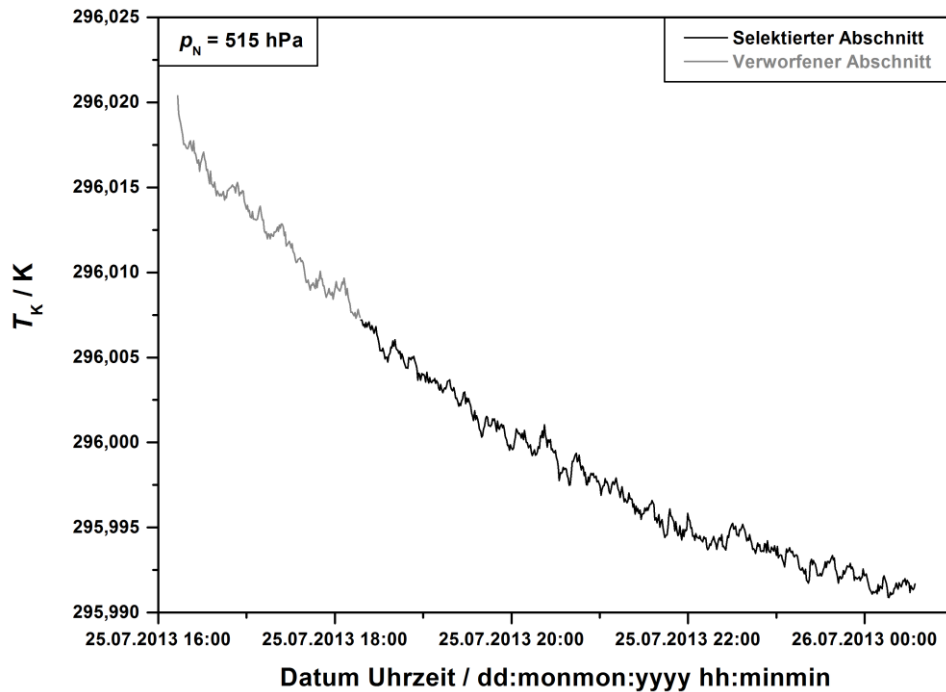


Abbildung D - 5. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 515 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

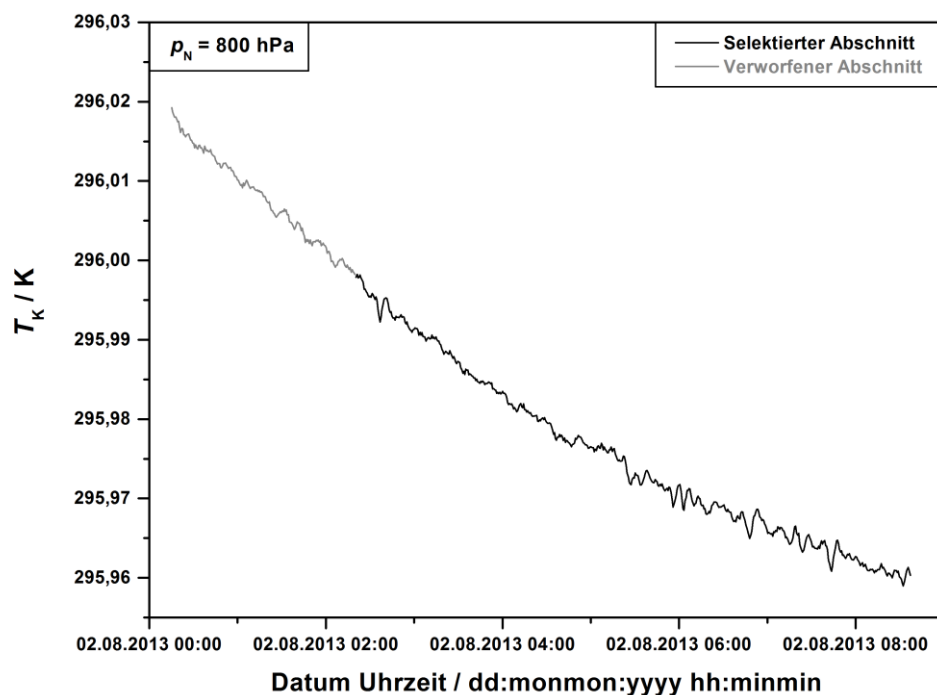


Abbildung D - 6. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 800 hPa aus Messreihe I. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.

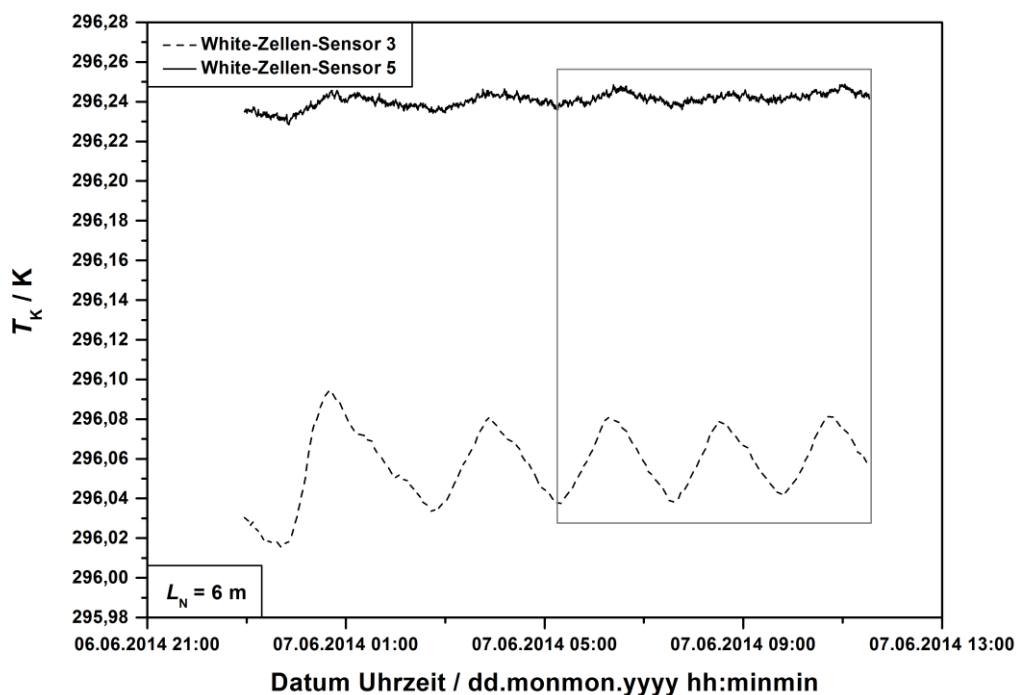


Abbildung D - 7. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit der nominellen Zelllänge von 6 m aus Messreihe II. Die selektierten Bereiche sind durch den grauen Rahmen angedeutet.

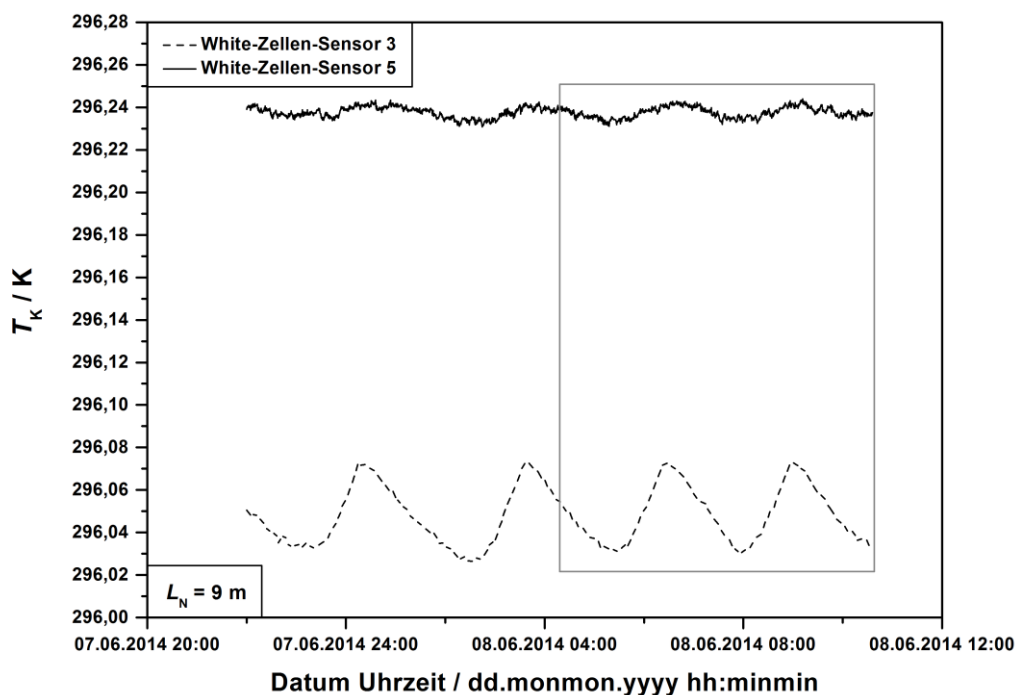


Abbildung D - 8. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit der nominellen Zelllänge von 9 m aus Messreihe II. Die selektierten Bereiche sind durch den grauen Rahmen angedeutet.

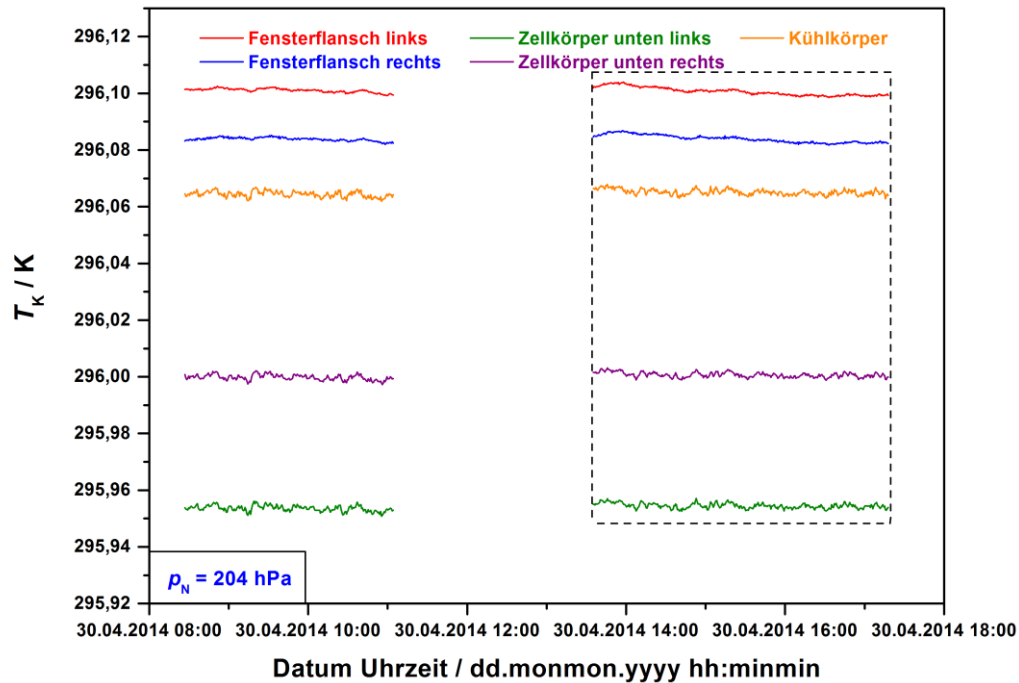


Abbildung D - 9. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 204 hPa aus Messreihe III. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.

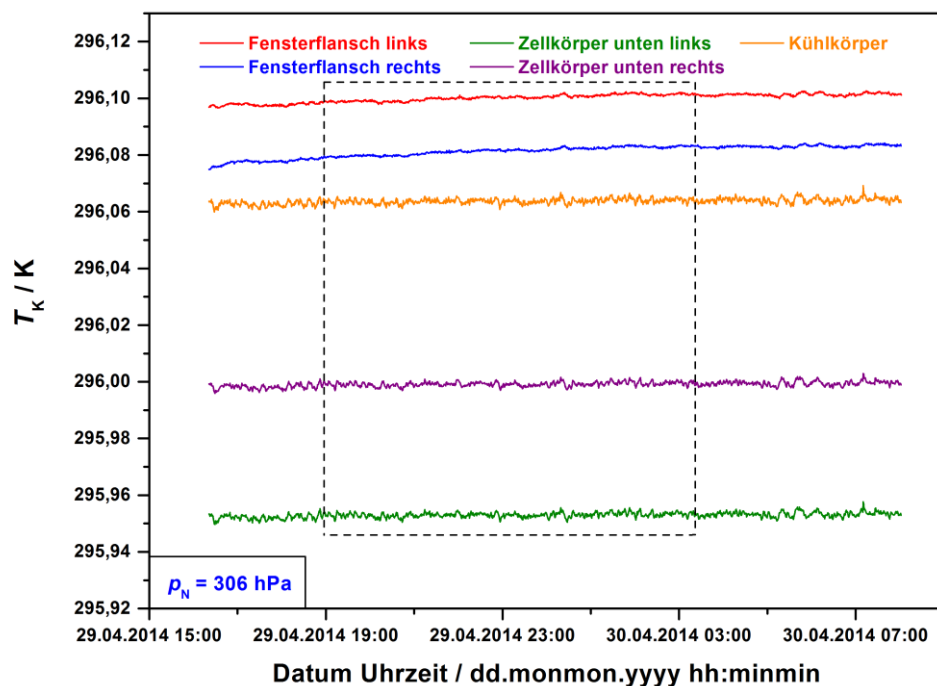


Abbildung D - 10. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 306 hPa aus Messreihe III. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.

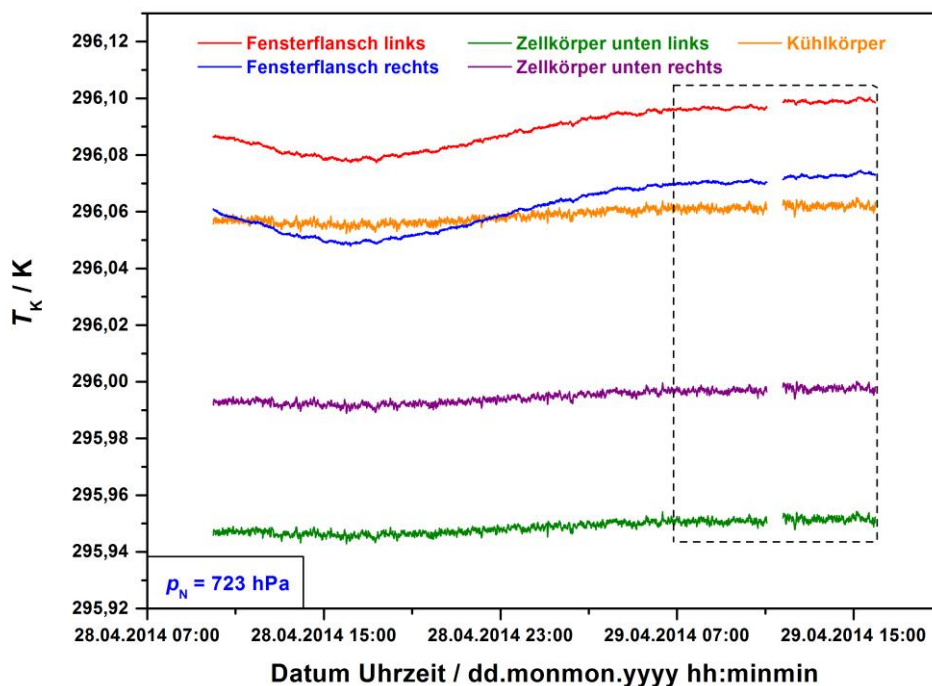


Abbildung D - 11. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 723 hPa aus Messreihe III. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.

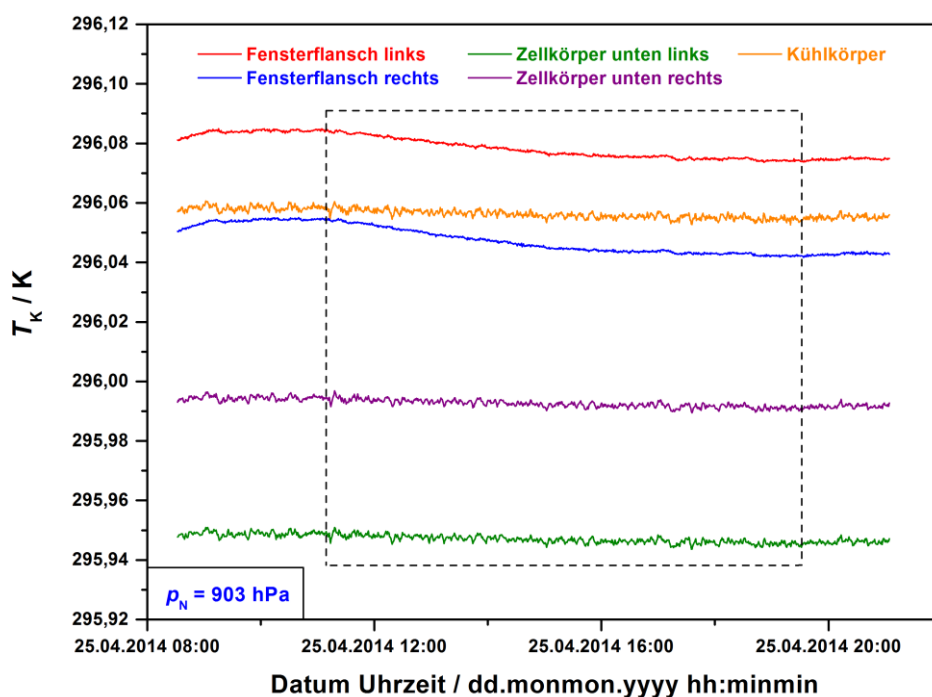


Abbildung D - 12. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 903 hPa aus Messreihe III. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.

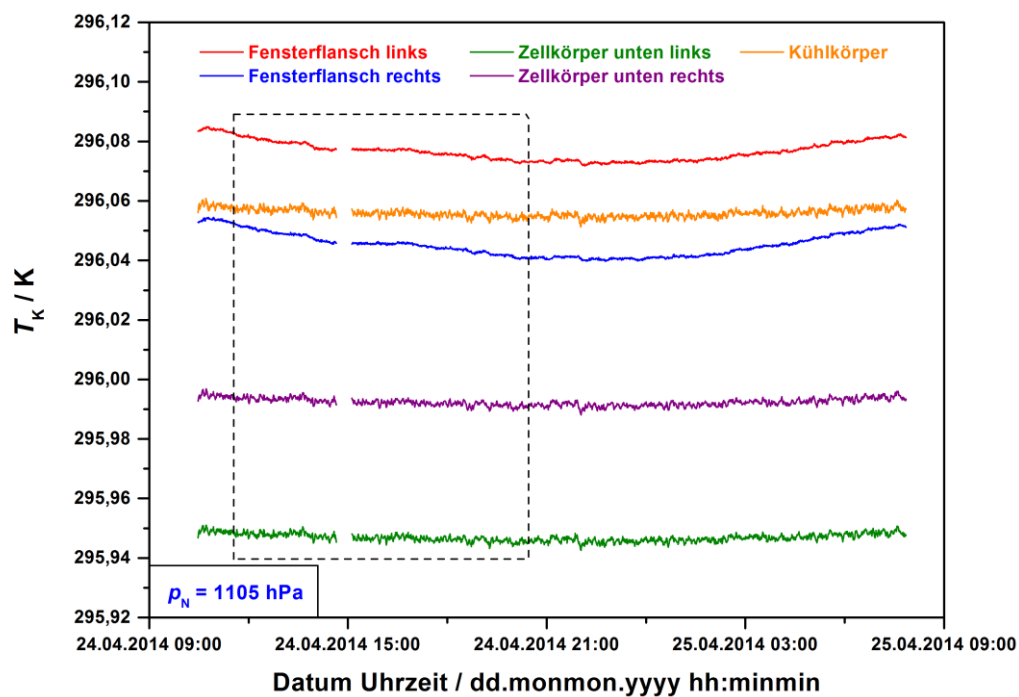


Abbildung D - 13. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1105 hPa aus Messreihe III. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.

E. Intensitätsspektren

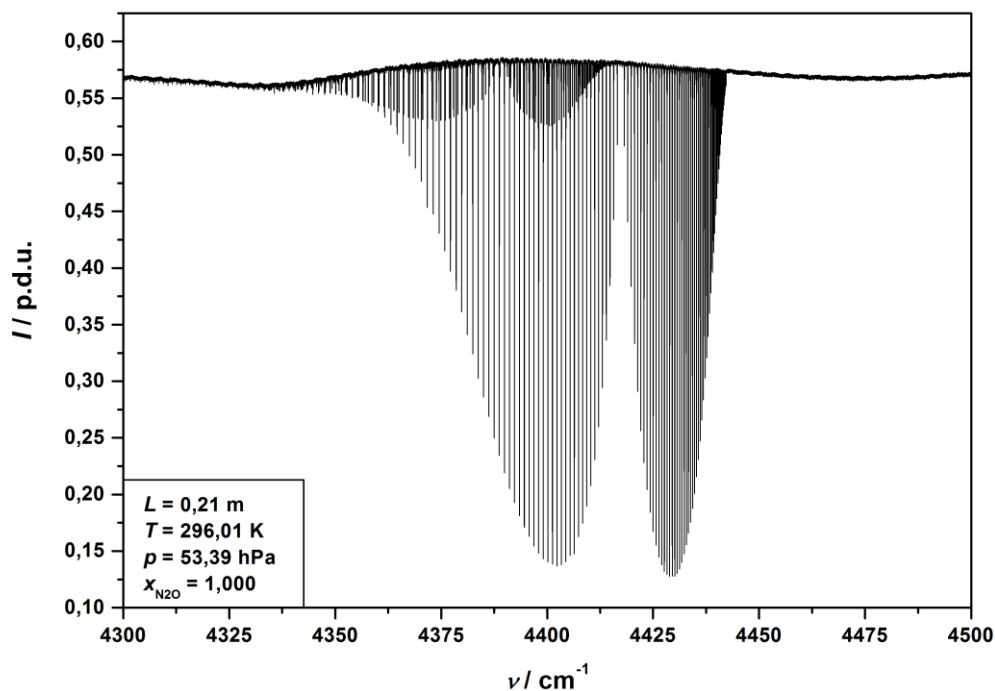


Abbildung E - 1. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 53 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

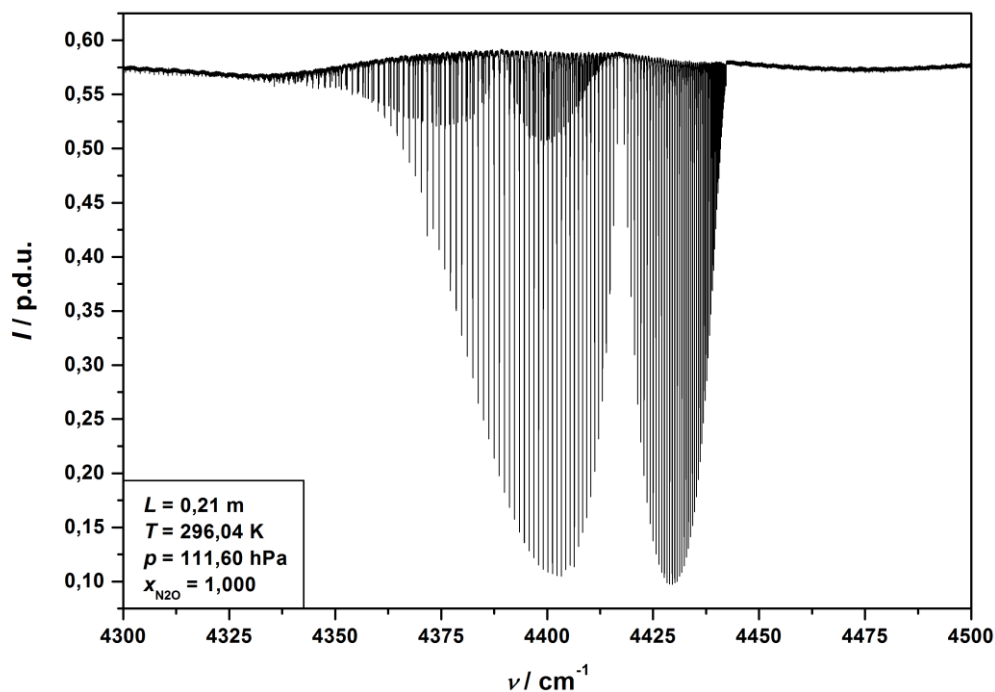


Abbildung E - 2. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 112 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

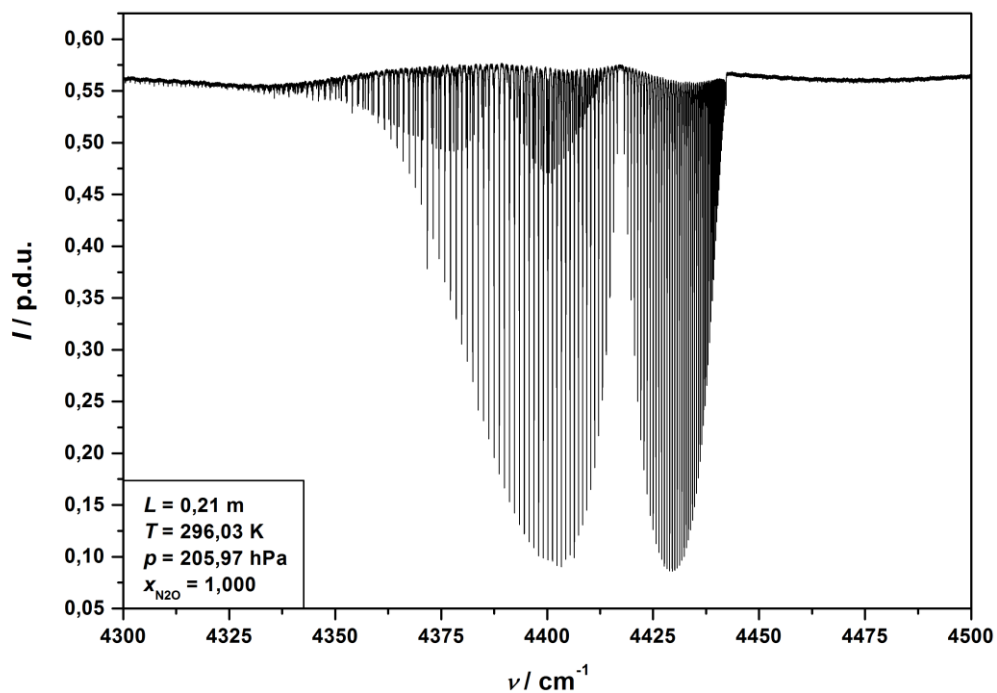


Abbildung E - 3. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 206 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

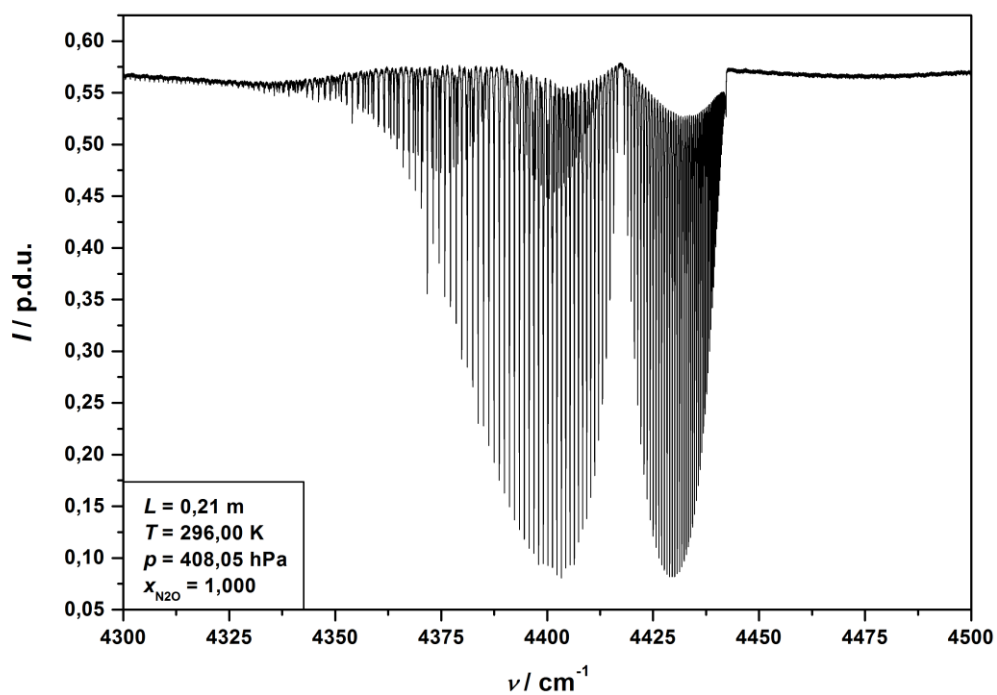


Abbildung E - 4. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 408 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

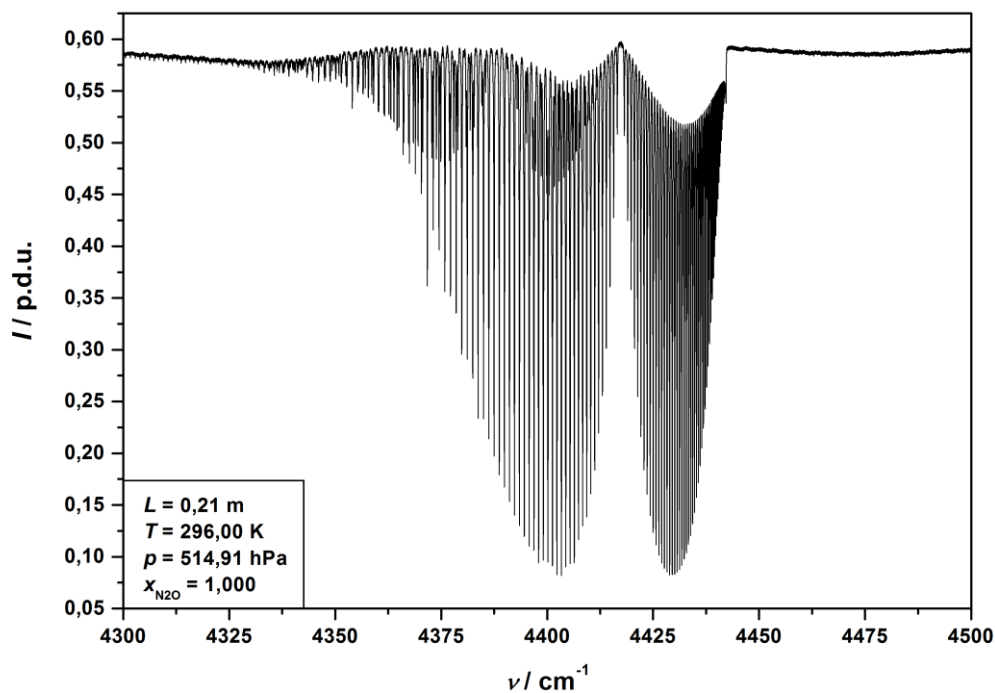


Abbildung E - 5. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 515 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

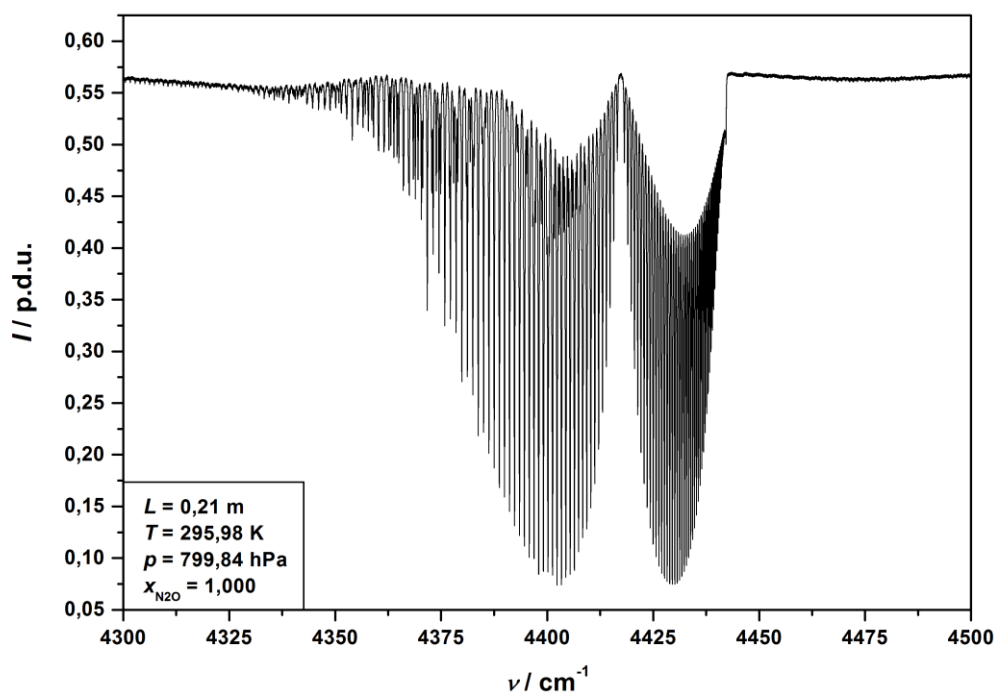


Abbildung E - 6. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 800 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

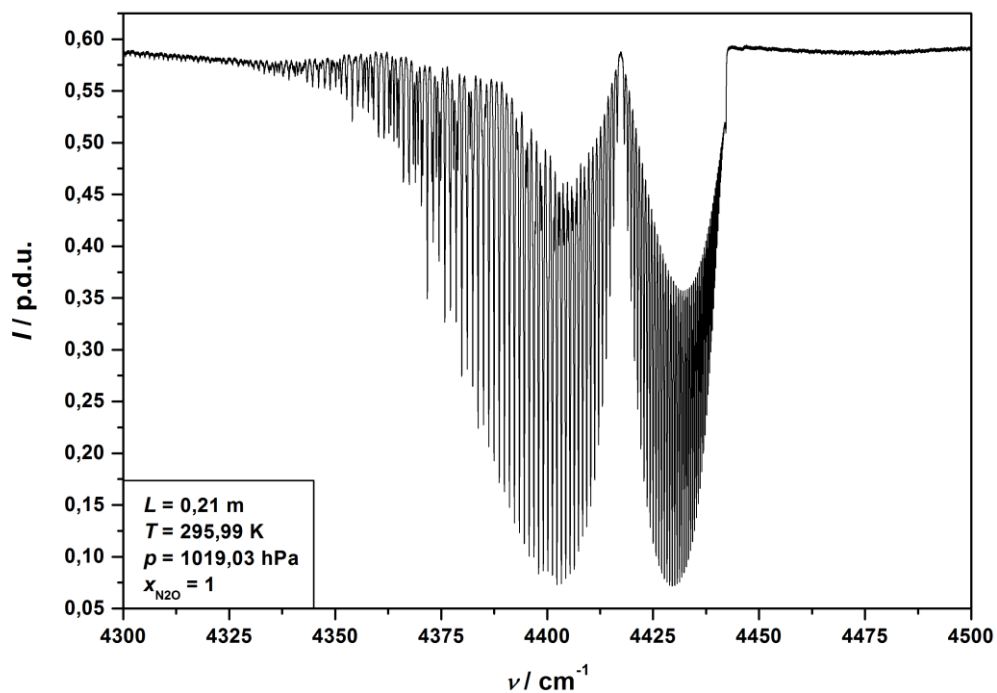


Abbildung E - 7. N_2O -Probenspektrum aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 1019 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

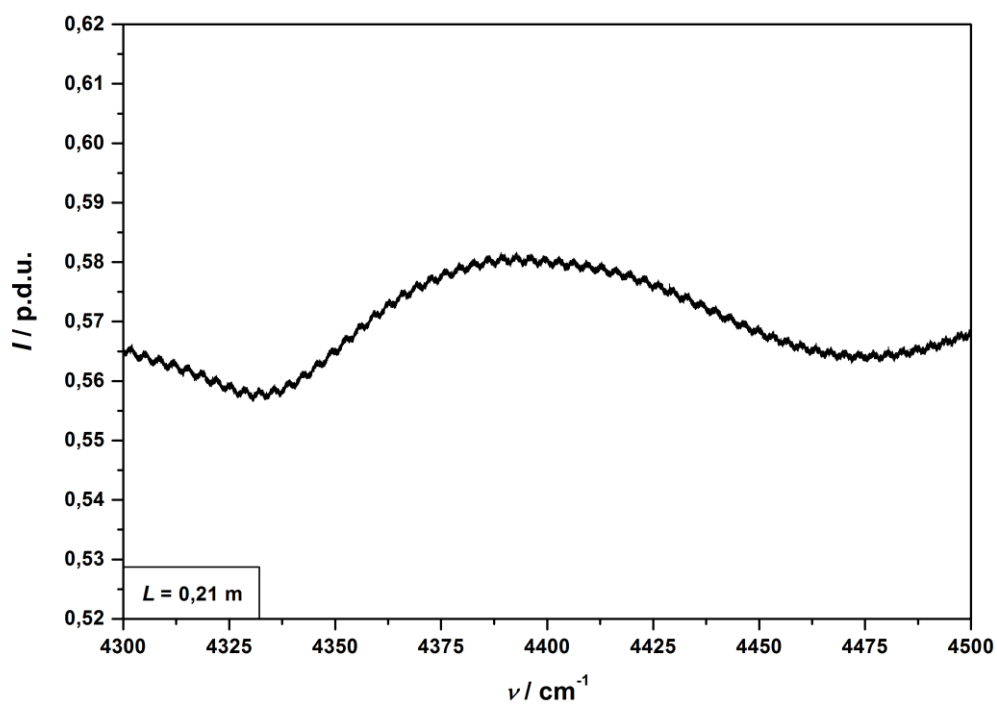


Abbildung E - 8. Hintergrundspektrum aus Messreihe I aufgenommen im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

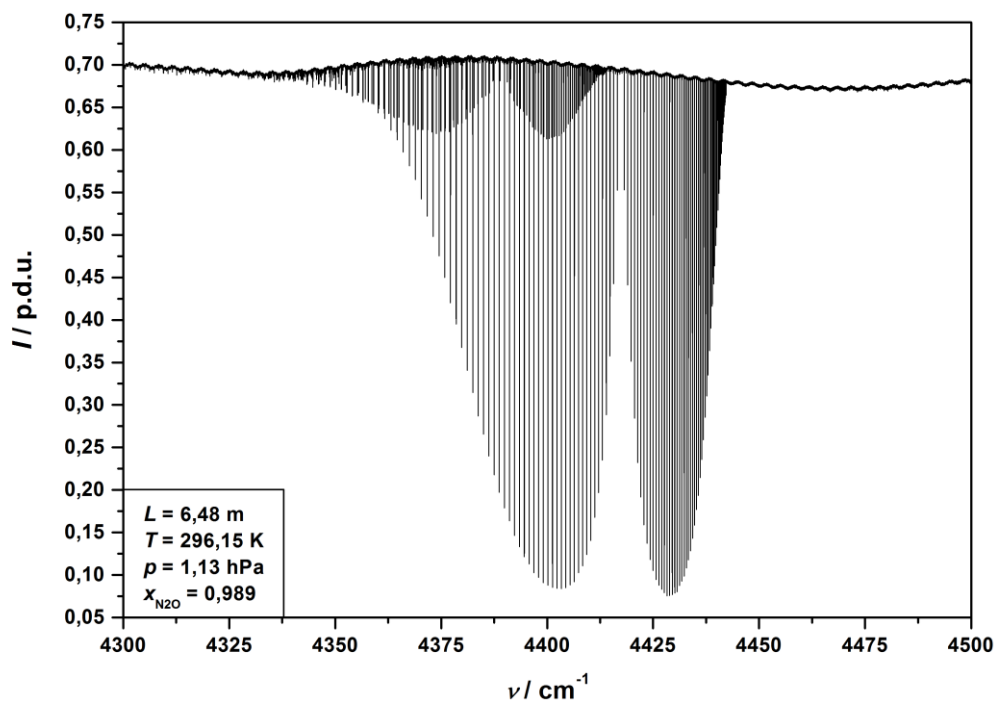


Abbildung E - 9. N_2O -Probenspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 6 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

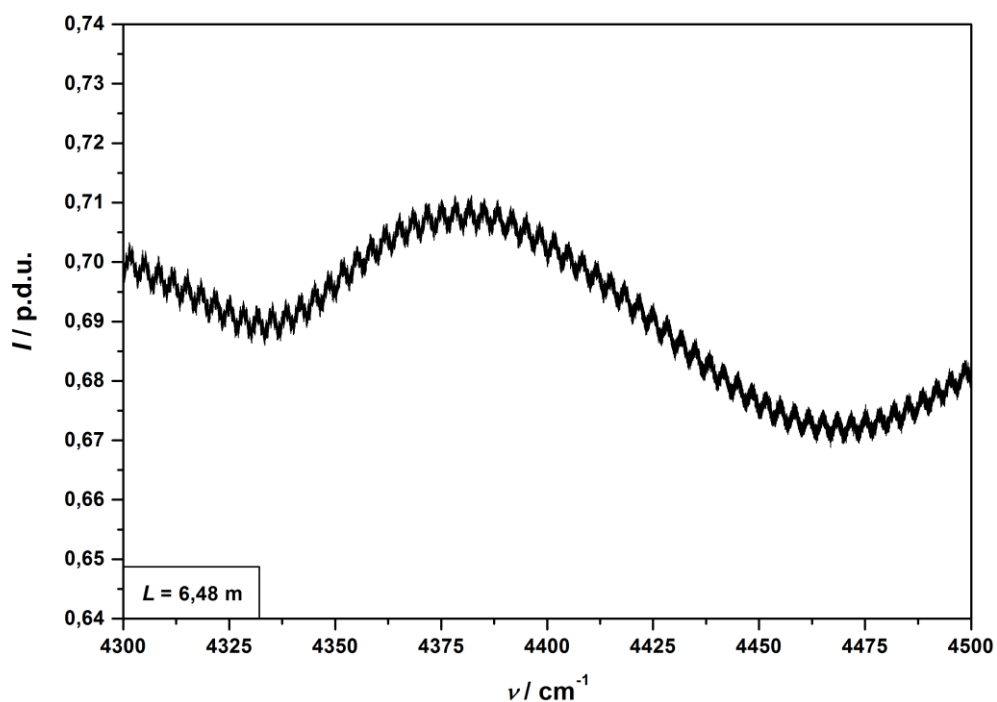


Abbildung E - 10. Hintergrundspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 6 m im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

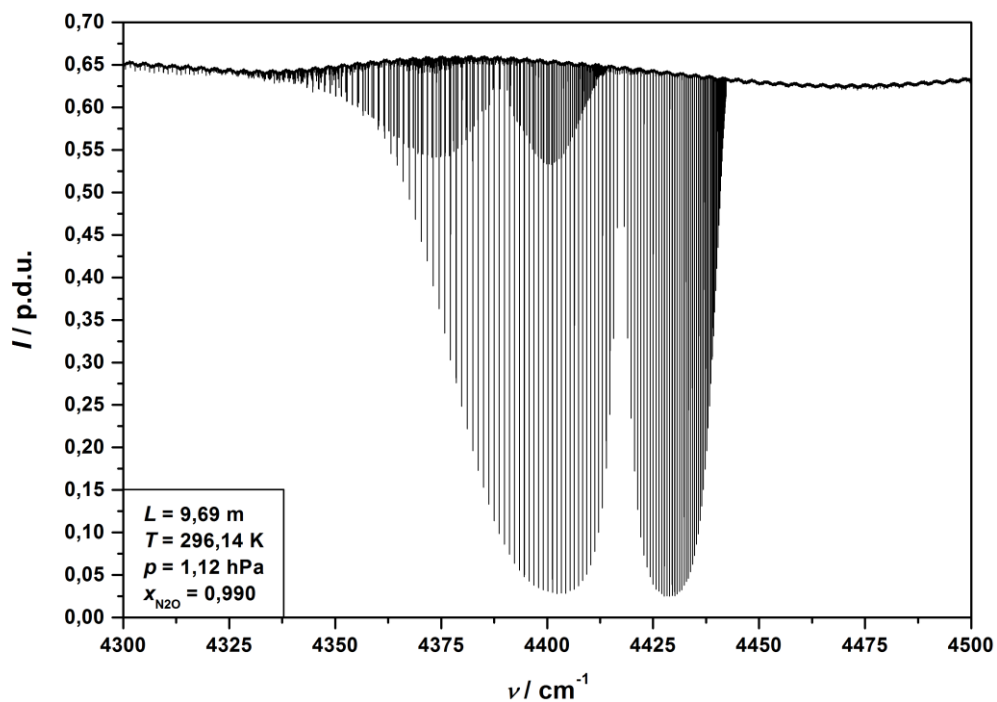


Abbildung E - 11. N_2O -Probenspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 9 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

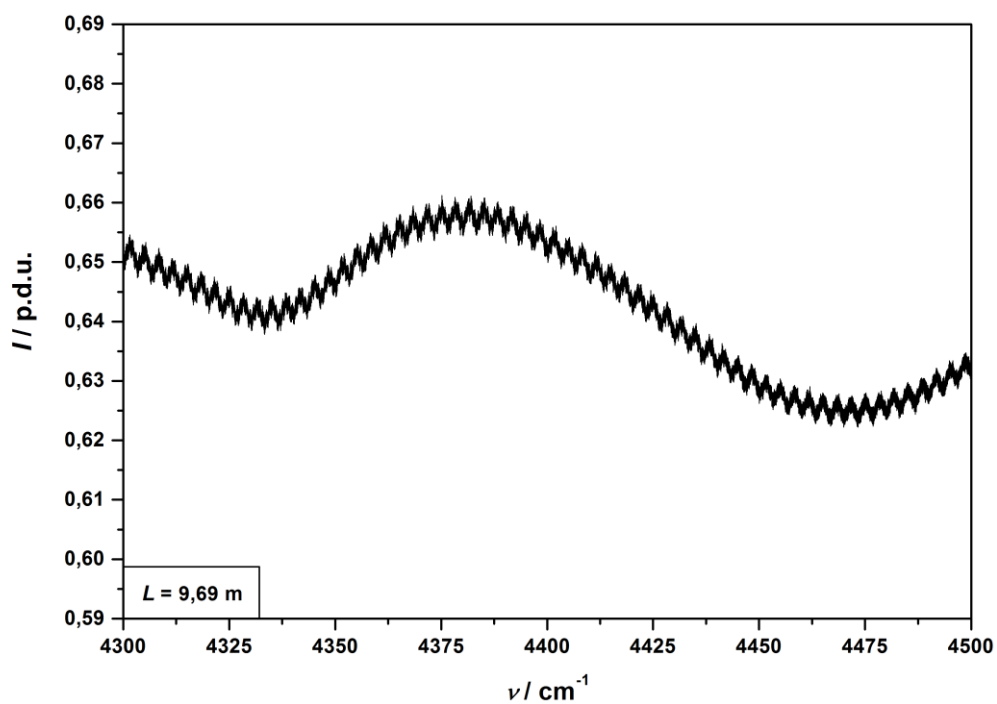


Abbildung E - 12. Hintergrundspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 9 m im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

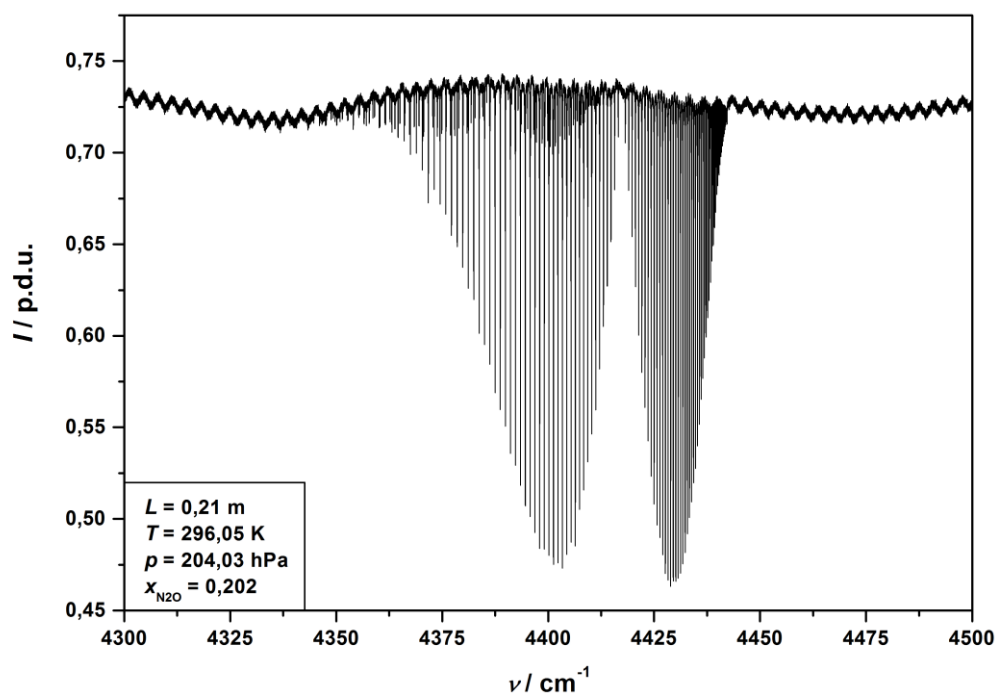


Abbildung E - 13. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 204 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

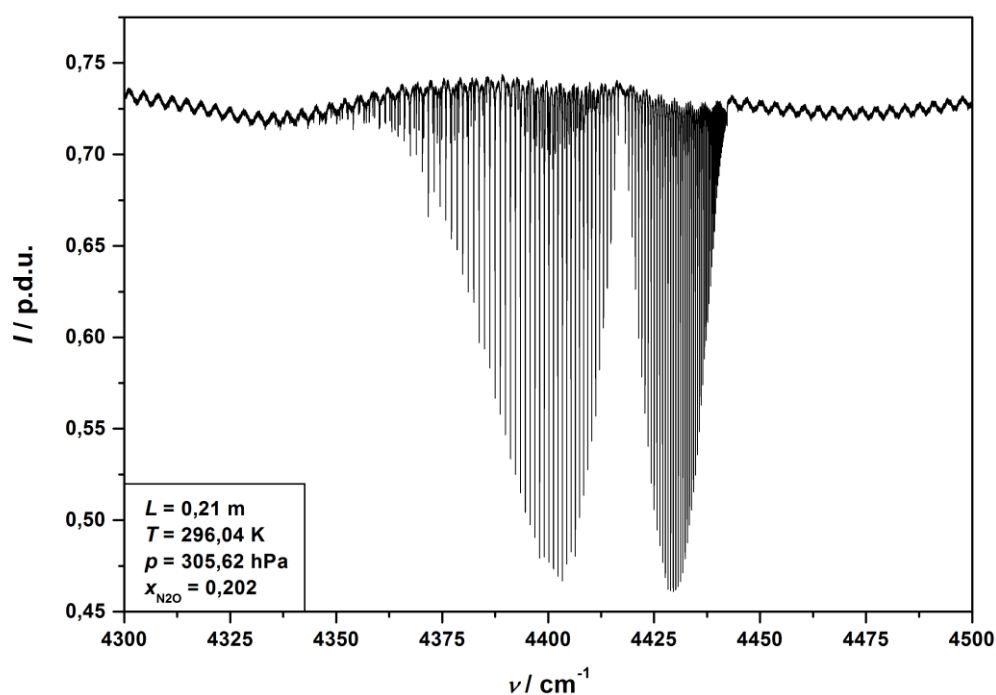


Abbildung E - 14. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 306 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

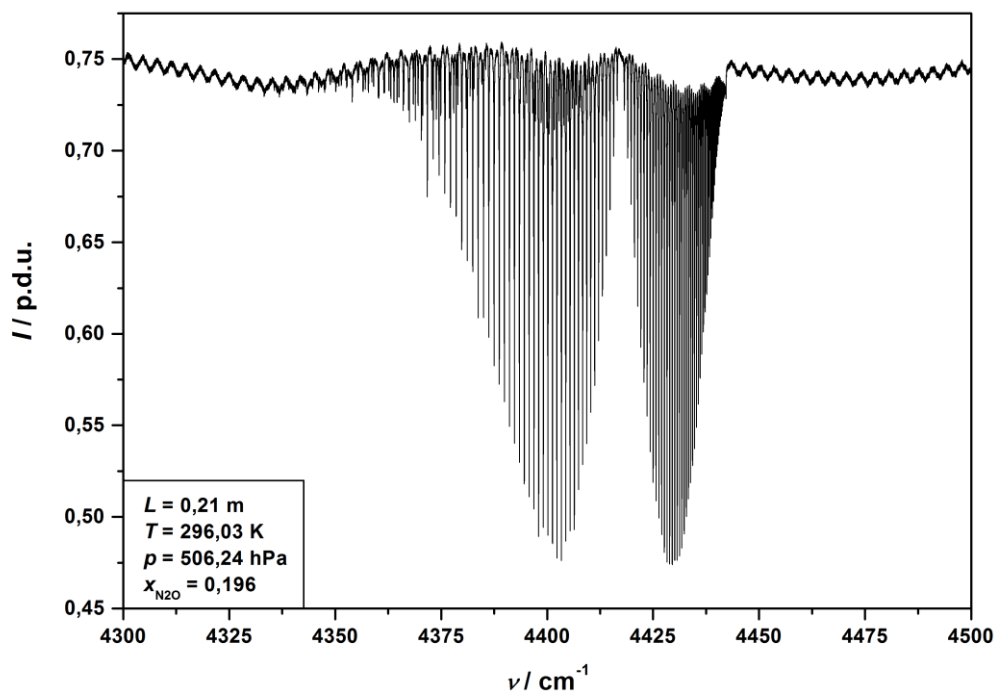


Abbildung E - 15. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 506 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

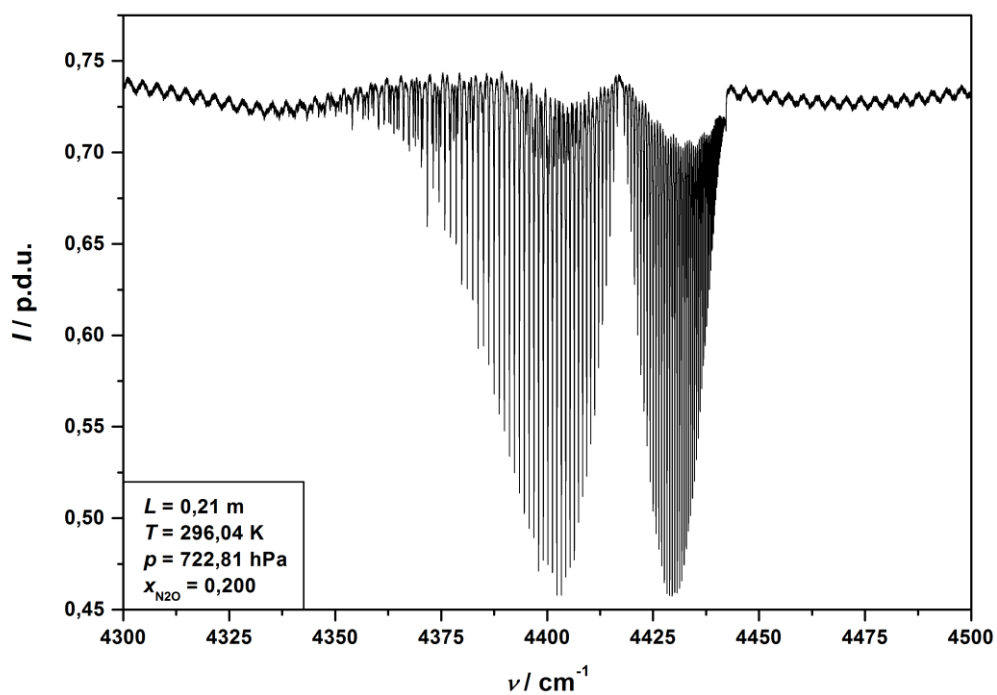


Abbildung E - 16. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 723 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} .

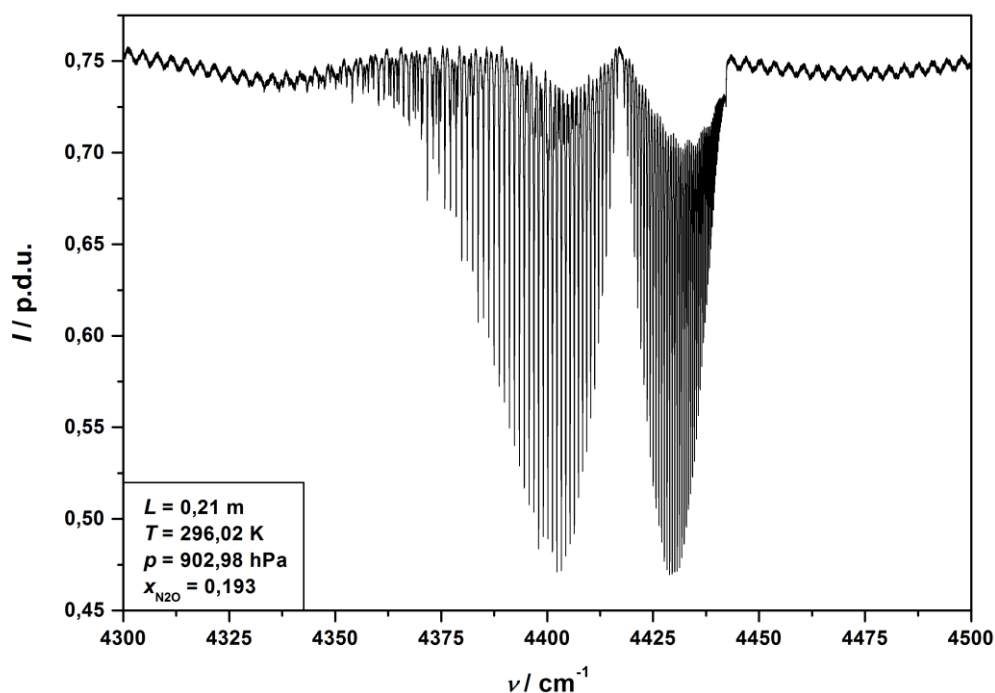


Abbildung E - 17. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 903 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

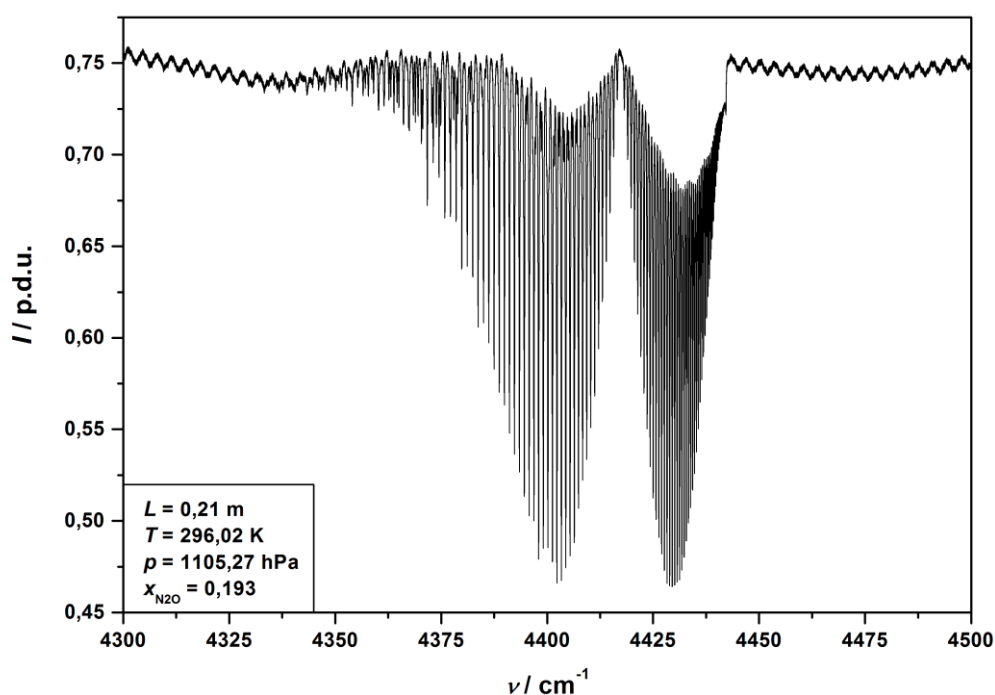


Abbildung E - 18. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 1105 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

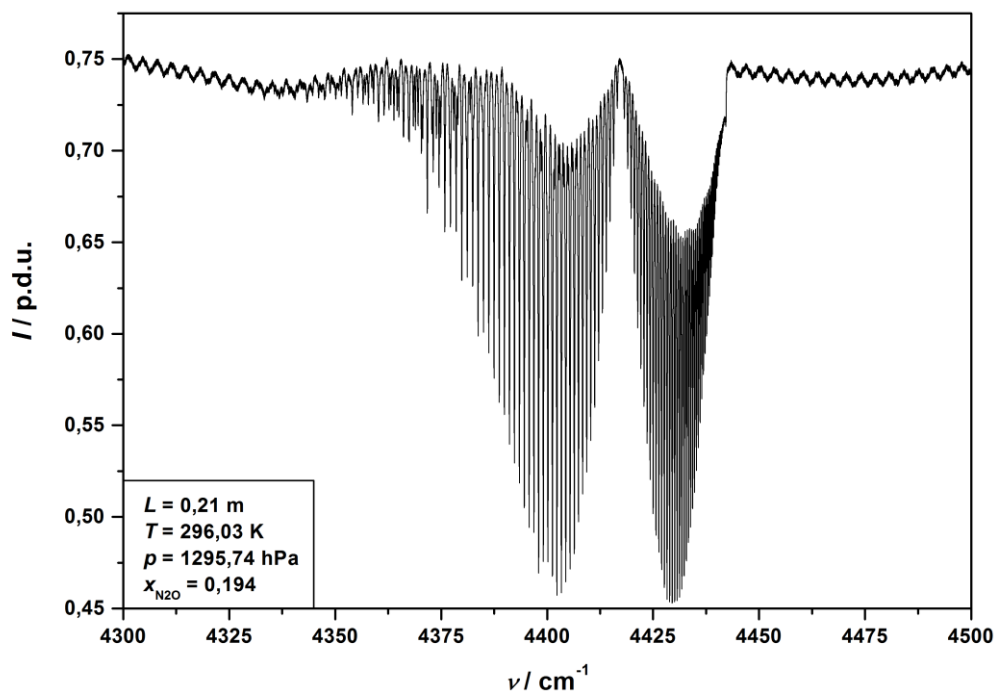


Abbildung E - 19. N₂O-Probenspektrum aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 1296 hPa im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

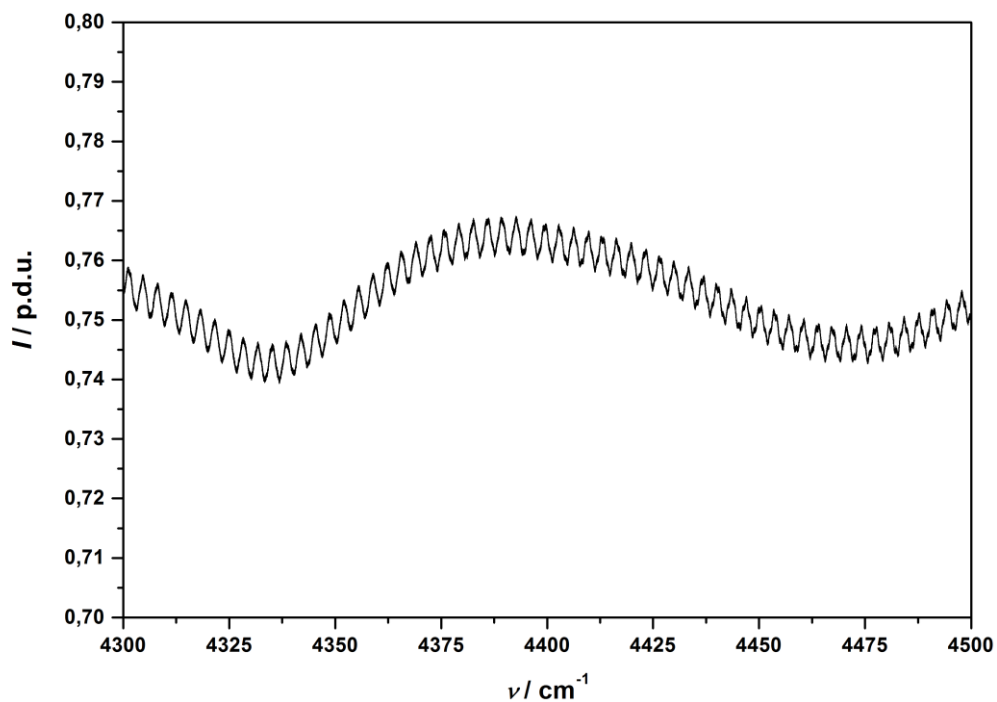


Abbildung E - 20. Hintergrundspektrum aus Messreihe III aufgenommen im Spektralbereich von 4300 cm⁻¹ bis 4500 cm⁻¹.

F. Modellierung der Spektren

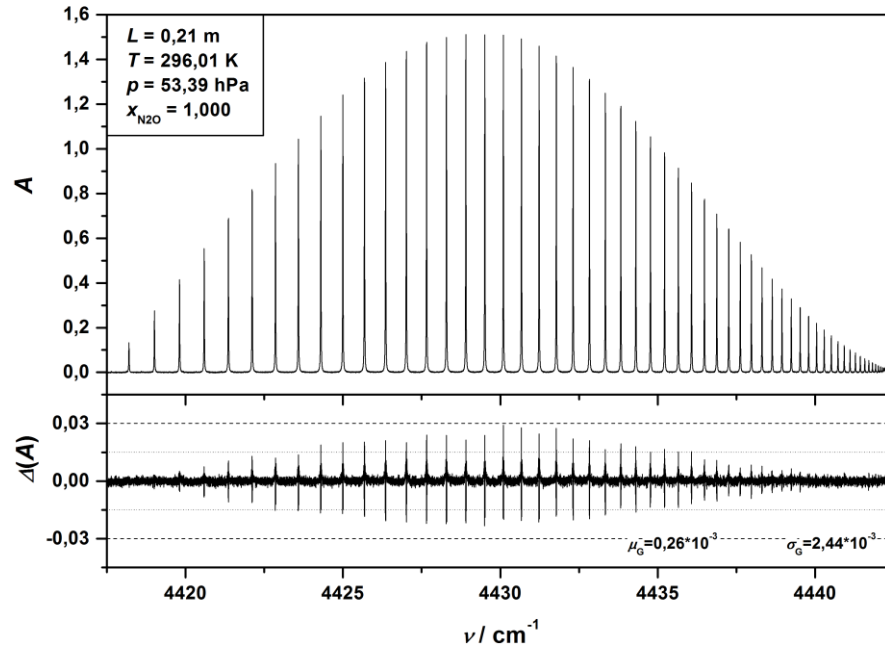


Abbildung F - 1. Fityk-Modellierung des Spektrums aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 53 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

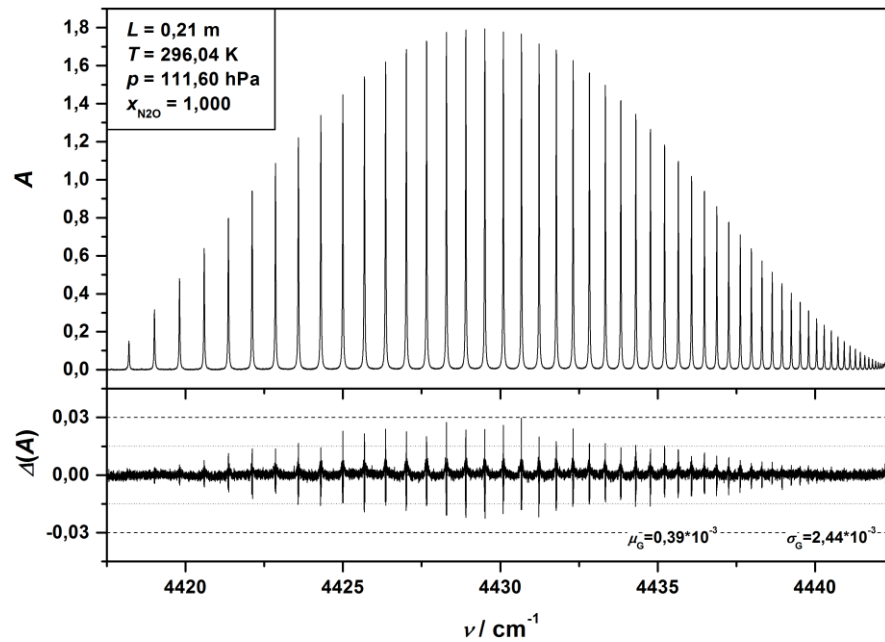


Abbildung F - 2. Fityk-Modellierung des Spektrums aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 112 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

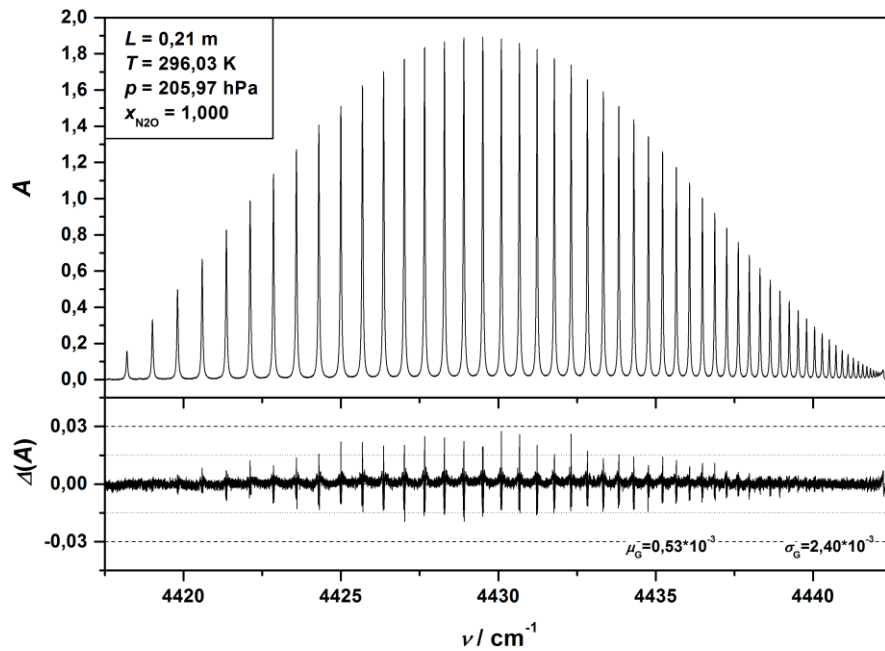


Abbildung F - 3. Fityk-Modellierung des Spektrums aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 206 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

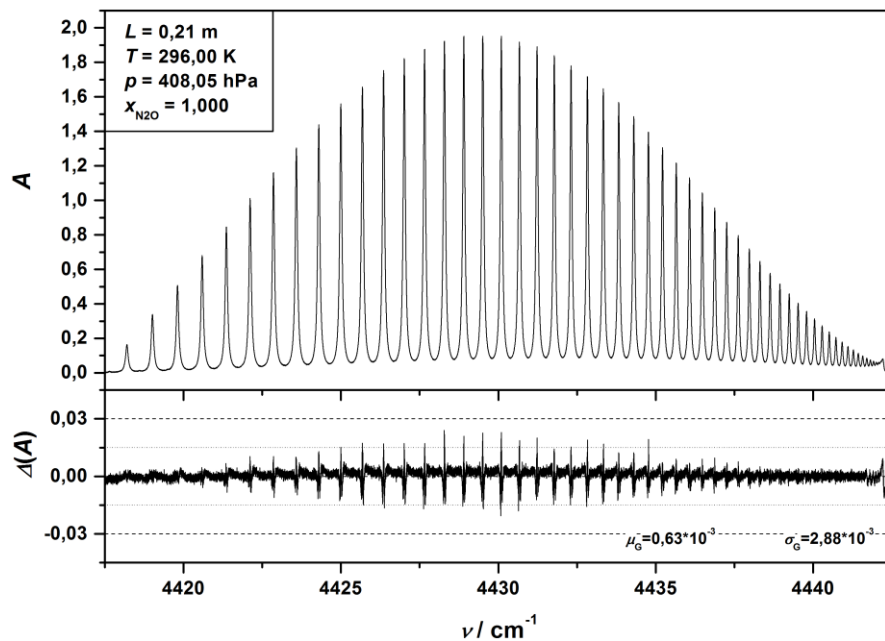


Abbildung F - 4. Fityk-Modellierung des Spektrums aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 408 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

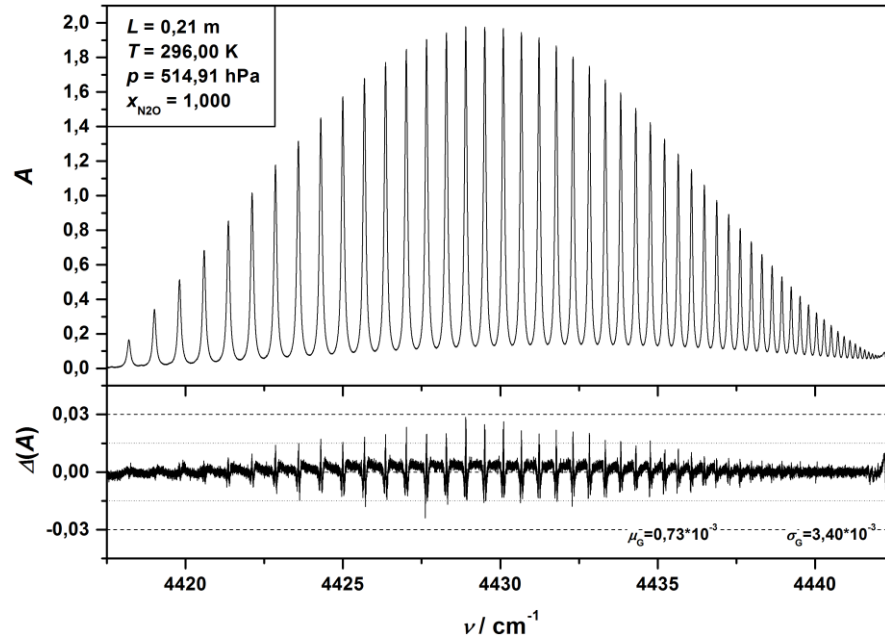


Abbildung F - 5. Fityk-Modellierung des Spektrums aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 515 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

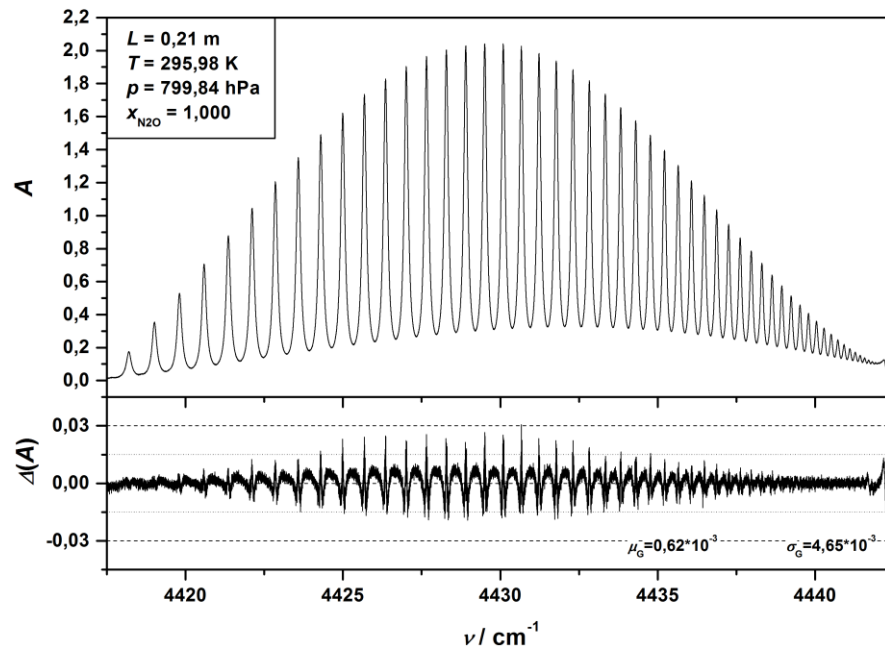


Abbildung F - 6. Fityk-Modellierung des Spektrums aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 800 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

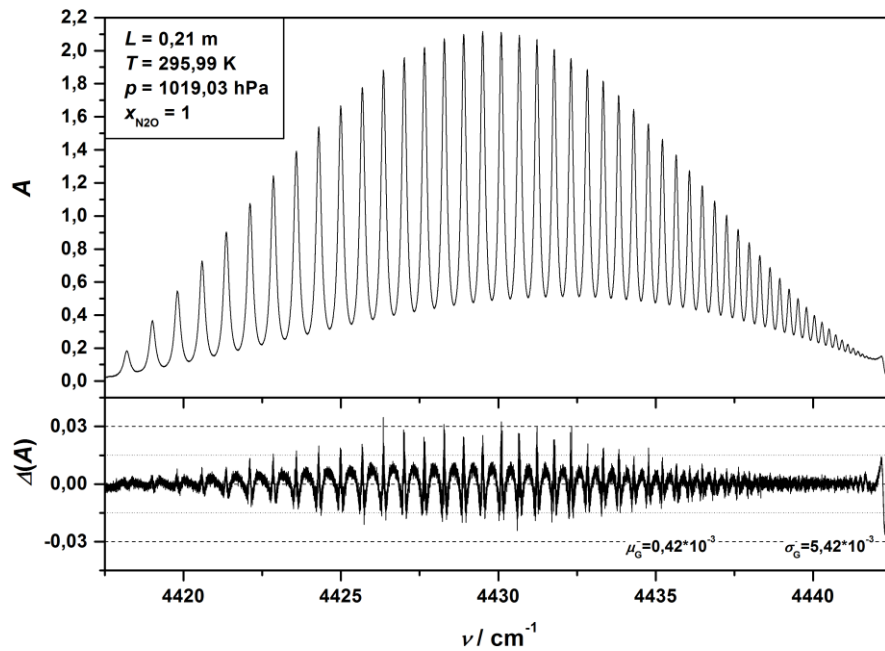


Abbildung F - 7. Fityk-Modellierung des Spektrums aus Messreihe I aufgenommen beim nominellen Druck von 1019 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

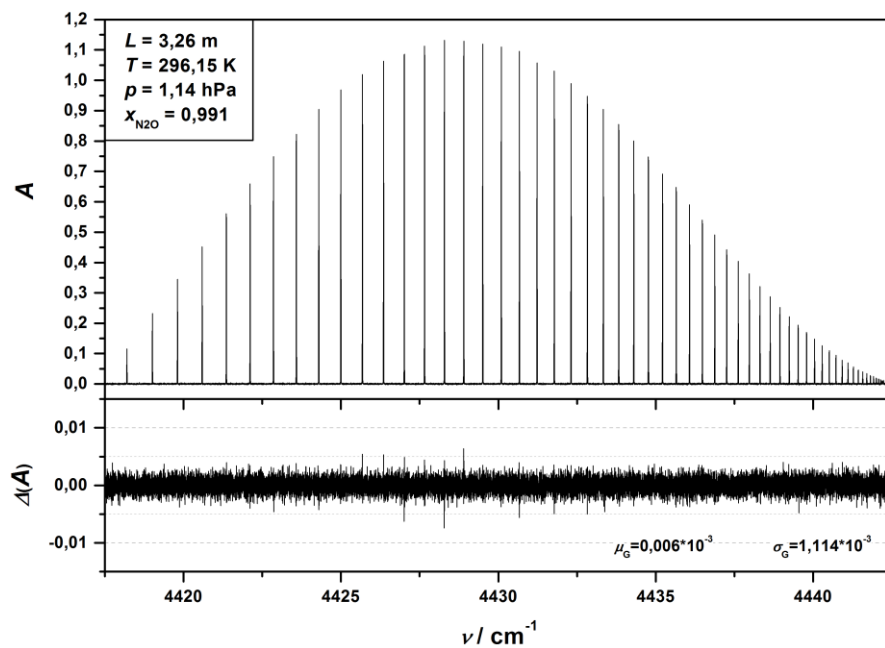


Abbildung F - 8. Modellierung des Spektrums aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 3 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

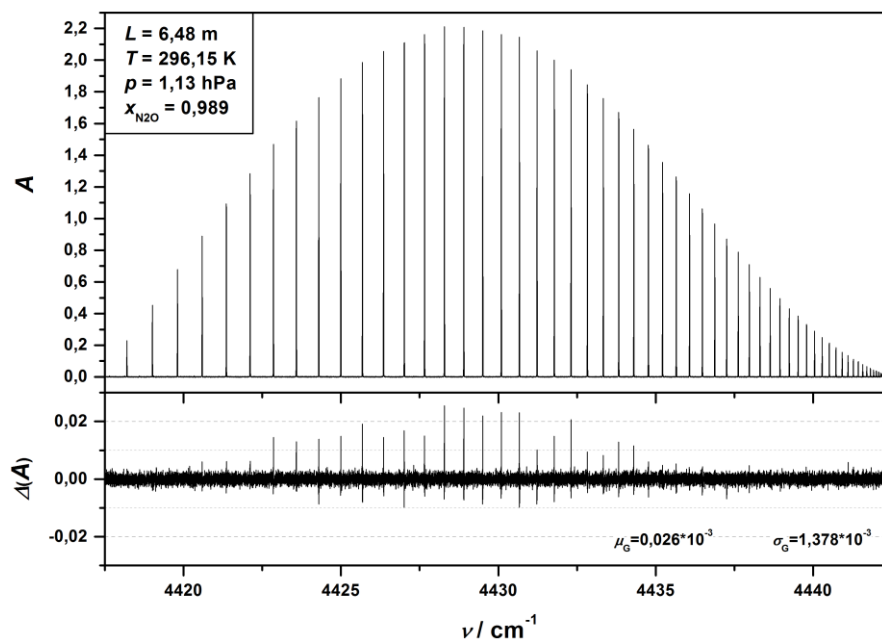


Abbildung F - 9. Modellierung des Spektrums aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 6 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

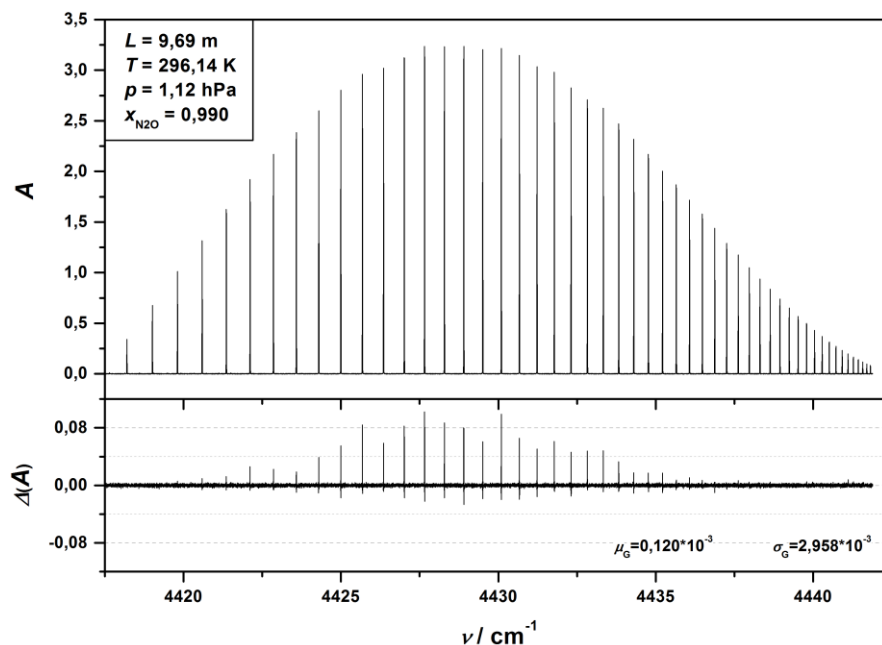


Abbildung F - 10. Modellierung des Spektrums aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zelllänge von 9 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

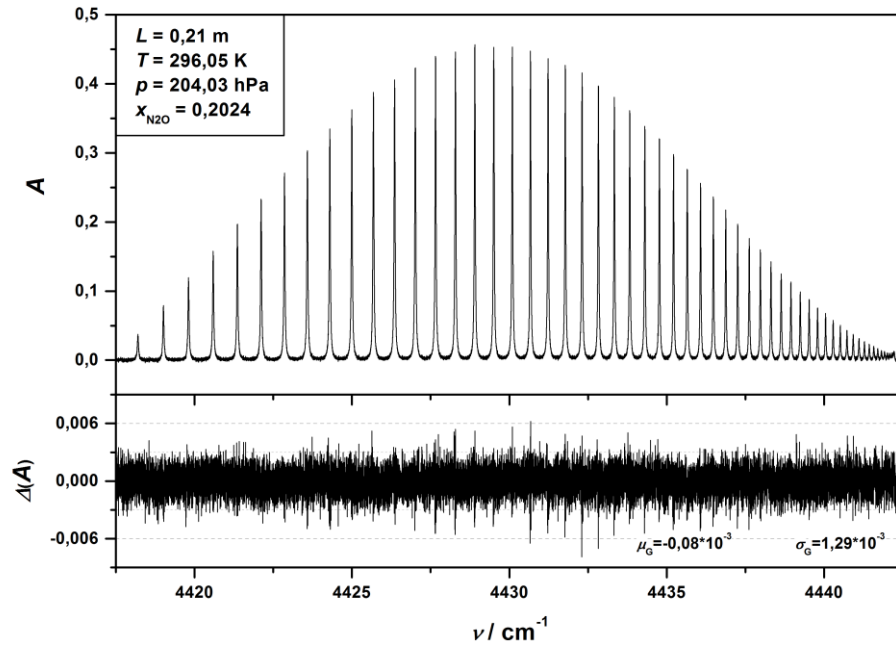


Abbildung F - 11. Modellierung des Spektrums aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 204 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

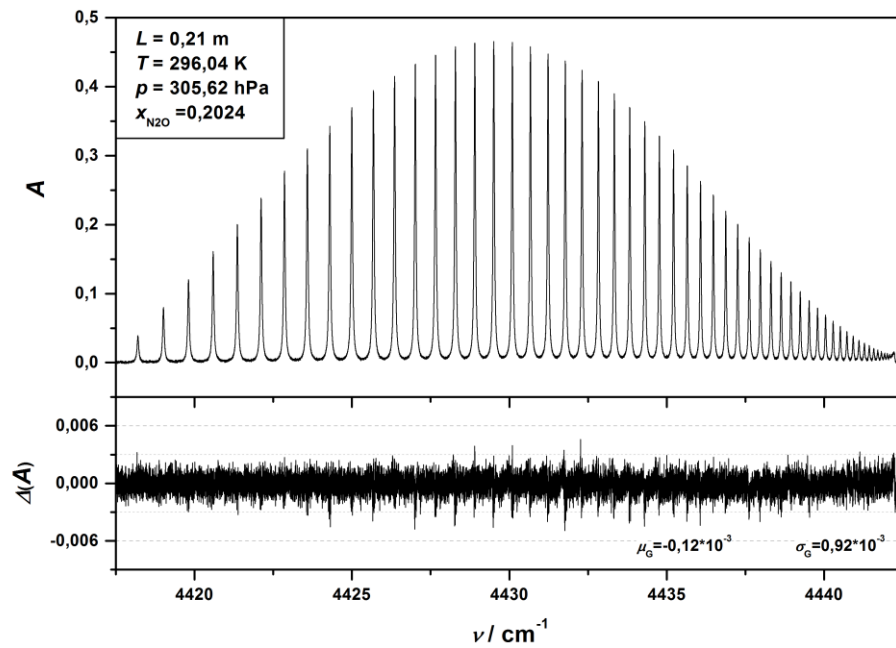


Abbildung F - 12. Modellierung des Spektrums aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 306 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

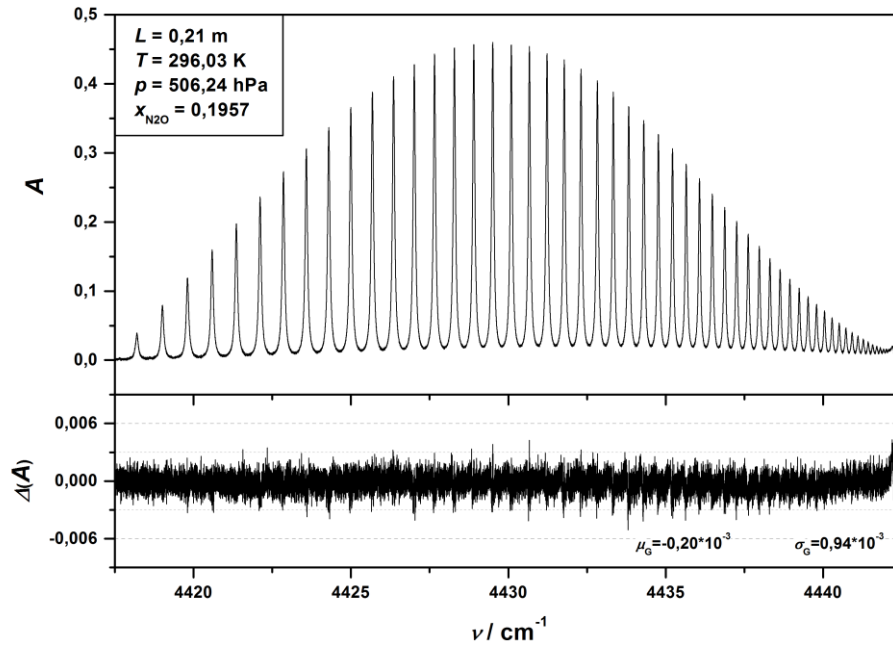


Abbildung F - 13. Modellierung des Spektrums aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 506 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

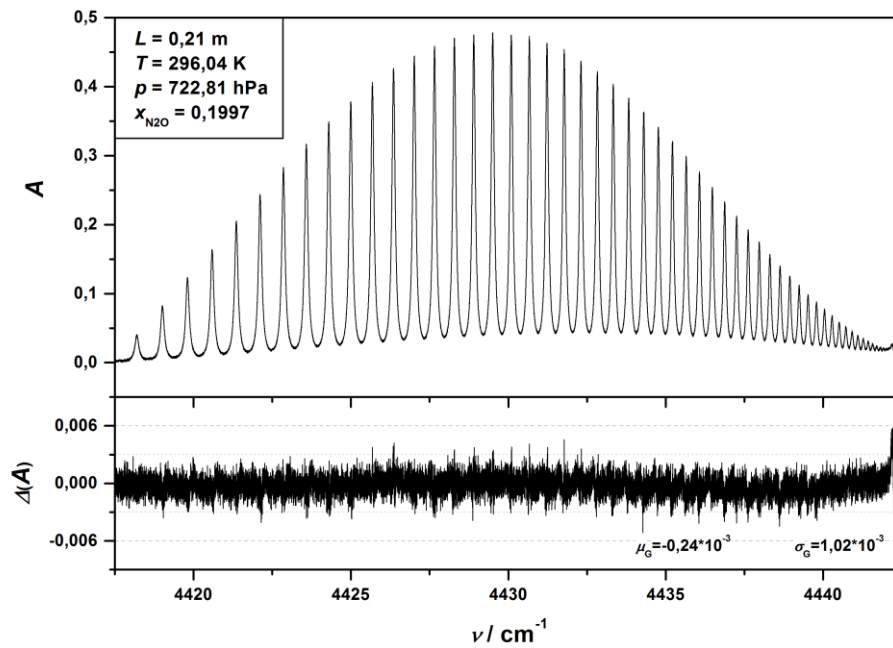


Abbildung F - 14. Modellierung des Spektrums aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 723 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

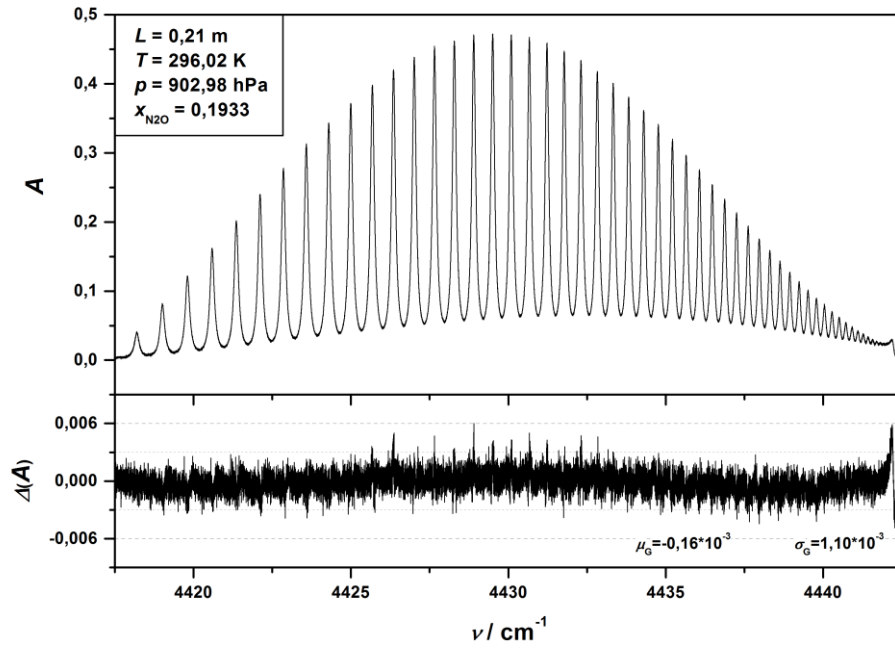


Abbildung F - 15. Modellierung des Spektrums aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 903 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

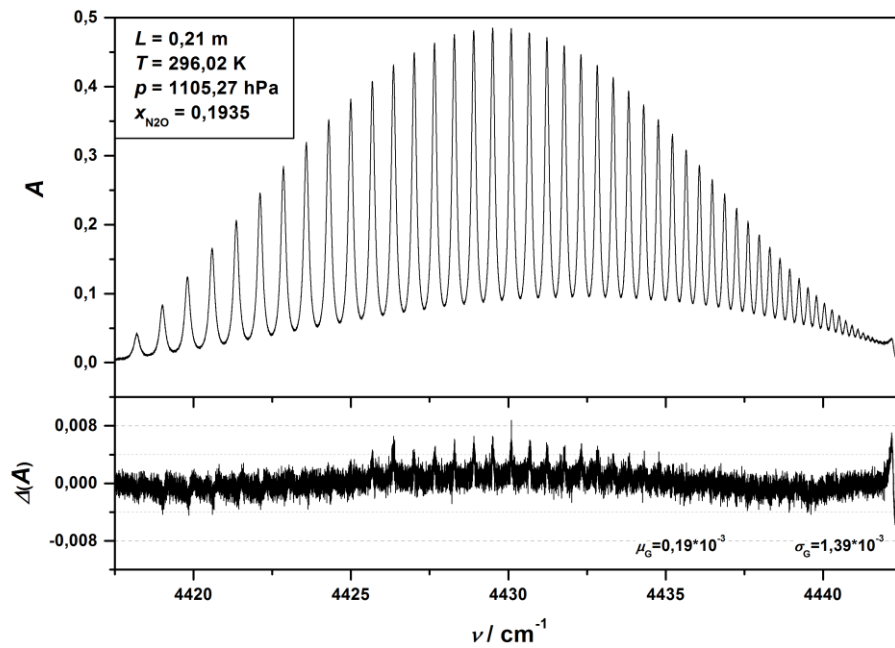


Abbildung F - 16. Modellierung des Spektrums aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 1105 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

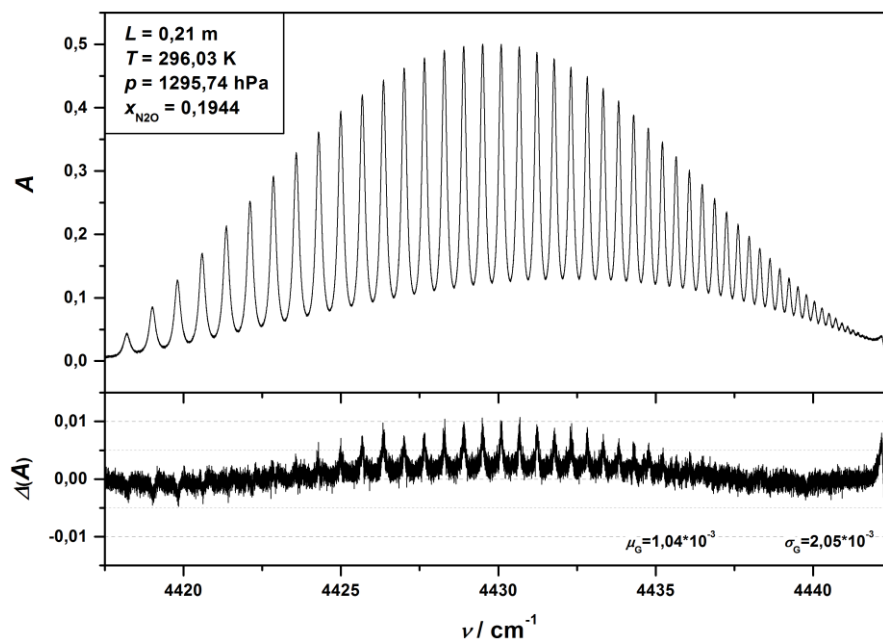


Abbildung F - 17. Modellierung des Spektrums aus Messreihe III aufgenommen beim nominellen Druck von 1296 hPa im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz. Unteres Panel: Fit-Residuum.

G. Ergebnisse der Spektrenmodellierung

Tabelle G - 1. Angepasste Lorentz-Breiten aus den Fityk-Fits zu Messreihe I für die Messtemperatur und ihre dazugehörigen Standardunsicherheiten.

<i>J</i>	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$
	53 hPa		112 hPa		206 hPa		408 hPa		515 hPa		800 hPa		1019 hPa	
1	10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}	
0	0,61692	0,00594	1,30436	0,00788	2,42001	0,01195	4,72073	0,02221	5,94996	0,02857	9,23018	0,04776	11,81478	0,06420
1	0,59457	0,00286	1,26621	0,00377	2,33483	0,00563	4,59587	0,01065	5,81681	0,01369	9,04881	0,02267	11,62038	0,03055
2	0,58132	0,00189	1,23669	0,00246	2,29668	0,00371	4,54644	0,00692	5,74099	0,00884	8,96002	0,01475	11,44692	0,01994
3	0,56897	0,00141	1,21664	0,00184	2,26338	0,00276	4,49254	0,00515	5,67672	0,00659	8,86267	0,01094	11,32075	0,01476
4	0,56471	0,00113	1,20270	0,00147	2,23554	0,00220	4,44948	0,00412	5,62033	0,00527	8,78243	0,00876	11,22916	0,01182
5	0,55811	0,00095	1,19300	0,00124	2,21552	0,00185	4,39710	0,00344	5,56566	0,00441	8,68571	0,00734	11,11086	0,00993
6	0,55022	0,00083	1,17765	0,00107	2,19028	0,00160	4,34760	0,00298	5,49709	0,00381	8,58469	0,00632	10,97459	0,00853
7	0,54166	0,00074	1,15880	0,00095	2,16094	0,00142	4,29876	0,00264	5,43956	0,00338	8,49826	0,00562	10,86681	0,00759
8	0,53593	0,00067	1,14548	0,00086	2,13290	0,00128	4,25186	0,00238	5,37061	0,00305	8,40572	0,00508	10,72897	0,00685
9	0,53055	0,00062	1,13605	0,00079	2,11649	0,00118	4,20581	0,00219	5,32048	0,00281	8,30355	0,00466	10,61904	0,00631
10	0,52416	0,00058	1,12334	0,00074	2,09432	0,00110	4,16660	0,00205	5,26949	0,00262	8,22966	0,00437	10,52552	0,00592
11	0,51770	0,00055	1,11477	0,00070	2,07310	0,00104	4,12215	0,00194	5,21641	0,00248	8,14128	0,00414	10,41386	0,00562
12	0,51355	0,00053	1,10141	0,00067	2,05193	0,00100	4,08500	0,00186	5,16743	0,00238	8,06478	0,00398	10,30617	0,00540
13	0,50924	0,00052	1,09097	0,00065	2,02826	0,00097	4,04656	0,00181	5,10946	0,00230	7,99615	0,00386	10,21125	0,00525
14	0,50486	0,00051	1,08052	0,00064	2,01464	0,00095	4,01340	0,00176	5,07010	0,00225	7,92214	0,00378	10,12150	0,00515
15	0,50164	0,00050	1,07379	0,00063	1,99960	0,00093	3,97093	0,00173	5,02682	0,00222	7,85363	0,00373	10,03618	0,00509
16	0,49718	0,00050	1,06382	0,00063	1,98226	0,00093	3,94532	0,00173	4,98531	0,00220	7,78685	0,00371	9,93661	0,00507
17	0,49305	0,00050	1,05431	0,00063	1,96616	0,00093	3,90644	0,00172	4,94393	0,00220	7,72049	0,00372	9,85362	0,00509
18	0,48663	0,00051	1,04423	0,00063	1,94748	0,00093	3,87883	0,00174	4,90403	0,00222	7,66063	0,00375	9,78211	0,00515
19	0,48208	0,00052	1,03981	0,00065	1,93266	0,00095	3,84988	0,00176	4,86420	0,00225	7,59389	0,00380	9,69460	0,00523
20	0,48123	0,00053	1,02788	0,00066	1,91843	0,00097	3,81914	0,00179	4,82646	0,00229	7,53586	0,00388	9,62729	0,00536
21	0,47632	0,00055	1,02351	0,00068	1,90529	0,00099	3,79134	0,00184	4,79180	0,00236	7,47844	0,00400	9,54700	0,00553
22	0,47550	0,00057	1,01696	0,00070	1,89377	0,00103	3,76224	0,00190	4,75555	0,00244	7,41564	0,00413	9,46816	0,00573
23	0,46909	0,00060	1,00598	0,00073	1,87494	0,00107	3,72916	0,00197	4,71535	0,00253	7,36220	0,00431	9,39065	0,00599
24	0,46611	0,00063	0,99909	0,00077	1,85954	0,00112	3,70303	0,00207	4,67915	0,00265	7,30119	0,00452	9,32006	0,00631
25	0,46273	0,00066	0,98842	0,00080	1,84103	0,00117	3,67211	0,00217	4,64412	0,00279	7,24272	0,00477	9,24256	0,00668
26	0,45730	0,00070	0,98150	0,00085	1,83386	0,00125	3,64550	0,00230	4,60851	0,00296	7,18837	0,00506	9,17016	0,00712
27	0,45497	0,00075	0,97529	0,00091	1,81716	0,00132	3,62270	0,00245	4,57514	0,00315	7,13007	0,00541	9,09609	0,00765
28	0,45135	0,00081	0,96887	0,00098	1,80577	0,00142	3,59286	0,00262	4,54160	0,00337	7,07068	0,00581	9,02681	0,00828
29	0,44841	0,00087	0,96050	0,00105	1,78970	0,00152	3,55977	0,00282	4,50446	0,00363	7,02063	0,00630	8,96162	0,00902
30	0,44619	0,00095	0,95240	0,00114	1,77725	0,00165	3,53673	0,00306	4,46804	0,00394	6,95900	0,00686	8,87567	0,00987
31	0,43983	0,00104	0,94218	0,00124	1,76294	0,00179	3,50560	0,00332	4,43379	0,00429	6,90916	0,00752	8,80824	0,01090
32	0,43755	0,00114	0,93696	0,00136	1,74778	0,00196	3,47493	0,00363	4,38909	0,00468	6,84478	0,00828	8,73002	0,01212
33	0,43504	0,00125	0,92831	0,00149	1,73207	0,00215	3,44761	0,00399	4,35675	0,00516	6,79085	0,00918	8,66424	0,01356
34	0,42972	0,00139	0,92123	0,00165	1,71726	0,00237	3,42258	0,00441	4,32618	0,00572	6,73304	0,01026	8,58801	0,01530
35	0,42708	0,00155	0,91496	0,00183	1,71120	0,00264	3,39774	0,00491	4,29357	0,00637	6,68932	0,01157	8,51745	0,01740
36	0,42755	0,00174	0,91066	0,00205	1,70039	0,00294	3,37921	0,00549	4,26084	0,00713	6,64061	0,01311	8,44864	0,01994
37	0,42021	0,00194	0,90577	0,00230	1,68739	0,00330	3,33995	0,00615	4,22843	0,00803	6,56709	0,01491	8,38504	0,02313
38	0,42009	0,00221	0,90211	0,00259	1,68275	0,00373	3,32637	0,00696	4,20425	0,00913	6,53206	0,01722	8,32810	0,02711
39	0,41343	0,00249	0,89346	0,00293	1,67228	0,00423	3,30232	0,00791	4,17248	0,01041	6,50614	0,02005	8,26691	0,03208
40	0,41345	0,00286	0,88673	0,00334	1,65007	0,00478	3,27193	0,00902	4,12955	0,01193	6,41522	0,02339	8,17632	0,03833

Tabelle G - 2. Angepasste Linienpositionen aus den Fityk-Fits zu Messreihe I für die Messtemperatur und ihre dazugehörigen Standardunsicherheiten.

<i>J</i>	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$
	53 hPa		112 hPa		206 hPa		408 hPa		515 hPa		800 hPa		1019 hPa	
1	cm ⁻¹	10 ⁻⁶ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁶ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁶ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁶ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁶ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁶ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁶ cm ⁻¹
0	4418,2032905	40,3	4418,2031679	54,9	4418,2028734	84,0	4418,2023455	156,7	4418,2023438	200,1	4418,2021608	325,7	4418,2022088	429,1
1	4419,0136860	19,3	4419,0135490	26,2	4419,0133348	39,6	4419,0128242	74,2	4419,0127374	95,3	4419,0126373	156,6	4419,0125721	206,4
2	4419,8102177	12,8	4419,8100514	17,2	4419,8097875	26,1	4419,8093077	48,8	4419,8091140	62,2	4419,8088918	101,4	4419,8087183	132,6
3	4420,5929223	9,5	4420,5927712	12,8	4420,5924804	19,4	4420,5919242	36,3	4420,5917192	46,3	4420,5912248	75,7	4420,5910240	99,2
4	4421,3617937	7,7	4421,3615758	10,2	4421,3613296	15,5	4421,3607499	29,0	4421,3605057	37,0	4421,3599761	60,5	4421,3596780	79,3
5	4422,1168166	6,4	4422,1166327	8,6	4422,1163623	13,0	4422,1157511	24,2	4422,1154842	31,0	4422,1149021	50,4	4422,1145529	66,0
6	4422,8579964	5,6	4422,8578087	7,4	4422,8575102	11,2	4422,8568353	21,0	4422,8565579	26,8	4422,8558904	43,7	4422,8554398	57,1
7	4423,5853207	5,0	4423,5851376	6,6	4423,5848368	9,9	4423,5841664	18,5	4423,5838235	23,7	4423,5831147	38,6	4423,5824929	50,5
8	4424,2988079	4,5	4424,2986004	6,0	4424,2983130	9,0	4424,2975856	16,8	4424,2972416	21,4	4424,2964855	34,9	4424,2959377	45,5
9	4424,9984050	4,2	4424,9982035	5,5	4424,9979240	8,3	4424,9971661	15,4	4424,9968284	19,7	4424,9959812	32,0	4424,9953861	41,9
10	4425,6841704	3,9	4425,6839739	5,1	4425,6836467	7,7	4425,6829040	14,4	4425,6825215	18,3	4425,6816570	29,9	4425,6810317	39,1
11	4426,3560503	3,7	4426,3558613	4,9	4426,3555086	7,3	4426,3547380	13,6	4426,3543475	17,4	4426,3534503	28,2	4426,3527143	37,0
12	4427,0140744	3,6	4427,0138490	4,7	4427,0135101	7,0	4427,0127130	13,0	4427,0123298	16,6	4427,0113325	27,1	4427,0105786	35,5
13	4427,6582224	3,5	4427,6579972	4,5	4427,6576489	6,8	4427,6568262	12,6	4427,6563949	16,0	4427,6554228	26,2	4427,6546490	34,3
14	4428,2884833	3,4	4428,2882496	4,4	4428,2879127	6,6	4428,2870643	12,3	4428,2866576	15,7	4428,2855626	25,6	4428,2846790	33,5
15	4428,9048720	3,4	4428,9046203	4,4	4428,9042881	6,5	4428,9034043	12,1	4428,9029564	15,4	4428,9017993	25,2	4428,9009938	33,1
16	4429,5073712	3,4	4429,5071392	4,3	4429,5067803	6,5	4429,5058477	12,0	4429,5054085	15,3	4429,5042305	25,0	4429,5032949	32,8
17	4430,0959729	3,4	4430,0957332	4,3	4430,0953620	6,5	4430,0944400	12,0	4430,0939515	15,3	4430,0927316	25,0	4430,0917772	32,8
18	4430,6706904	3,4	4430,6704657	4,4	4430,6700563	6,5	4430,6691105	12,1	4430,6685955	15,4	4430,6673428	25,2	4430,6663340	33,1
19	4431,2315150	3,5	4431,2312644	4,5	4431,2308694	6,6	4431,2298766	12,3	4431,2293899	15,6	4431,2280515	25,5	4431,2270374	33,5
20	4431,7784349	3,6	4431,7781810	4,5	4431,7777677	6,7	4431,7767771	12,5	4431,7762529	15,9	4431,7749177	26,0	4431,7738251	34,3
21	4432,3114514	3,7	4432,3111769	4,7	4432,3107557	6,9	4432,3097615	12,9	4432,3092161	16,4	4432,3078557	26,7	4432,3067454	35,2
22	4432,8305588	3,8	4432,8303079	4,9	4432,8298655	7,2	4432,8288163	13,3	4432,8282643	16,9	4432,8268739	27,6	4432,8257370	36,3
23	4433,3357462	4,0	4433,3354978	5,0	4433,3350493	7,5	4433,3339918	13,8	4433,3334396	17,6	4433,3319375	28,7	4433,3308496	37,8
24	4433,8270355	4,2	4433,8267662	5,3	4433,8263465	7,8	4433,8252511	14,5	4433,8246737	18,4	4433,8231357	30,0	4433,8220437	39,6
25	4434,3044179	4,4	4434,3041340	5,6	4434,3036764	8,2	4434,3026160	15,2	4434,3020086	19,4	4434,3004971	31,6	4434,2992847	41,7
26	4434,7678505	4,7	4434,7675692	5,9	4434,7671244	8,7	4434,7660324	16,1	4434,7654468	20,5	4434,7638582	33,4	4434,7626951	44,2
27	4435,2173639	5,0	4435,2170925	6,3	4435,2166526	9,3	4435,2155036	17,2	4435,2149340	21,8	4435,2133336	35,6	4435,2120961	47,1
28	4435,6529566	5,4	4435,6526719	6,7	4435,6522410	9,9	4435,6510988	18,3	4435,6505086	23,3	4435,6488213	38,0	4435,6475886	50,5
29	4436,0746117	5,8	4436,0743302	7,3	4436,0738837	10,7	4436,0726909	19,7	4436,0720658	25,1	4436,0704826	41,0	4436,0691795	54,5
30	4436,4823207	6,3	4436,4820305	7,9	4436,4815719	11,5	4436,4803806	21,3	4436,4797694	27,1	4436,4781273	44,4	4436,4768553	59,1
31	4436,8761165	6,9	4436,8758331	8,5	4436,8753332	12,5	4436,8741501	23,2	4436,8735052	29,5	4436,8718092	48,3	4436,8705336	64,6

32	4437,2559599	7,6	4437,2556591	9,4	4437,2551631	13,7	4437,2539600	25,3	4437,2533306	32,2	4437,2516466	52,8	4437,2503006	70,9
33	4437,6218431	8,4	4437,6215357	10,3	4437,6210535	15,0	4437,6198528	27,7	4437,6192086	35,3	4437,6174779	58,0	4437,6162010	78,3
34	4437,9738042	9,2	4437,9734895	11,4	4437,9730265	16,6	4437,9717831	30,6	4437,9710737	39,0	4437,9693939	64,3	4437,9680894	87,0
35	4438,3117992	10,3	4438,3115075	12,6	4438,3110094	18,4	4438,3097792	34,0	4438,3091104	43,3	4438,3073730	71,6	4438,3061053	97,3
36	4438,6358192	11,6	4438,6355267	14,1	4438,6350315	20,6	4438,6337388	37,9	4438,6331098	48,3	4438,6312877	80,1	4438,6299427	109,6
37	4438,9459163	12,9	4438,9456105	15,8	4438,9451033	23,0	4438,9438130	42,4	4438,9431193	54,1	4438,9413412	90,0	4438,9399474	124,5
38	4439,2420352	14,7	4439,2417187	17,9	4439,2411978	26,0	4439,2398940	47,8	4439,2392379	61,1	4439,2374243	102,2	4439,2360840	142,6
39	4439,5241908	16,6	4439,5238874	20,2	4439,5233374	29,5	4439,5220057	54,1	4439,5212395	69,1	4439,5194548	116,8	4439,5181505	164,6
40	4439,7924060	19,0	4439,7920664	23,0	4439,7915273	33,4	4439,7901441	61,5	4439,7894187	78,6	4439,7877224	133,6	4439,7862364	191,5

Tabelle G - 3. Angepasste Linienflächen aus den Fits zu Messreihe II für die Messtemperatur und ihre dazugehörigen Standardunsicherheiten.

J	A_L	$u(A_L)$	A_L	$u(A_L)$	A_L	$u(A_L)$
	3 m		6 m		9 m	
1	10^{-3} cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}	
0	1,0696	0,0042	2,0778	0,0049	3,1226	0,0058
1	2,1341	0,0047	4,1682	0,0059	6,2141	0,0075
2	3,1681	0,0051	6,2074	0,0070	9,2510	0,0096
3	4,1623	0,0056	8,1594	0,0082	12,1437	0,0119
4	5,1057	0,0060	10,0145	0,0095	14,9257	0,0146
5	6,0141	0,0065	11,7783	0,0109	17,5509	0,0173
6	6,8331	0,0070	13,3896	0,0122	19,9381	0,0200
7	7,5908	0,0074	14,8438	0,0135	22,1454	0,0227
8	8,2642	0,0078	16,1624	0,0148	24,0978	0,0252
9	8,8414	0,0082	17,3084	0,0159	25,8117	0,0275
10	9,3215	0,0085	18,2703	0,0169	27,2162	0,0294
11	9,7150	0,0087	19,0581	0,0178	28,3034	0,0308
12	10,0433	0,0090	19,6705	0,0184	29,2290	0,0321
13	10,2462	0,0091	20,0848	0,0189	29,8593	0,0330
14	10,3732	0,0092	20,2916	0,0191	30,1722	0,0334
15	10,3946	0,0092	20,3590	0,0192	30,2750	0,0336
16	10,3497	0,0092	20,2491	0,0191	30,1498	0,0334
17	10,2215	0,0091	20,0529	0,0189	29,7729	0,0329
18	10,0275	0,0090	19,6768	0,0184	29,2161	0,0321
19	9,7624	0,0088	19,1261	0,0178	28,4522	0,0311
20	9,4626	0,0086	18,5261	0,0172	27,6235	0,0299
21	9,0849	0,0083	17,8242	0,0165	26,4628	0,0284
22	8,6873	0,0081	17,0292	0,0157	25,2942	0,0268
23	8,2558	0,0078	16,1702	0,0148	24,0929	0,0253
24	7,7981	0,0075	15,2952	0,0140	22,7588	0,0235
25	7,3237	0,0072	14,3704	0,0131	21,3846	0,0218
26	6,8348	0,0069	13,4216	0,0122	20,0004	0,0202
27	6,3588	0,0067	12,4719	0,0114	18,5666	0,0185
28	5,8917	0,0064	11,5310	0,0107	17,2092	0,0170
29	5,4053	0,0062	10,6071	0,0099	15,8205	0,0155
30	4,9373	0,0059	9,7141	0,0093	14,4660	0,0141
31	4,5033	0,0057	8,8332	0,0087	13,1759	0,0129
32	4,0718	0,0055	8,0046	0,0081	11,9230	0,0118
33	3,6756	0,0053	7,2223	0,0076	10,7468	0,0108
34	3,3009	0,0052	6,4542	0,0071	9,6291	0,0099
35	2,9319	0,0050	5,7587	0,0067	8,5919	0,0091
36	2,6097	0,0048	5,1114	0,0064	7,6156	0,0084
37	2,2979	0,0047	4,5212	0,0061	6,7500	0,0078
38	2,0226	0,0046	3,9853	0,0058	5,9402	0,0073
39	1,7802	0,0045	3,4894	0,0056	5,1866	0,0069
40	1,5596	0,0044	3,0476	0,0053	4,5192	0,0065

Tabelle G - 4. Angepasste Linienflächen aus den LISA-PTB-Fits zu Messreihe I für die Messtemperatur und ihre dazugehörigen Standardunsicherheiten.

J	A_L	$u(A_L)$	A_L	$u(A_L)$	A_L	$u(A_L)$	A_L	$u(A_L)$	A_L	$u(A_L)$	A_L	$u(A_L)$	A_L	$u(A_L)$
	53 hPa		112 hPa		206 hPa		408 hPa		515 hPa		800 hPa		1019 hPa	
1	10^{-3} cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}	
0	3,174	0,011	6,685	0,014	12,385	0,018	24,080	0,029	29,896	0,036	45,412	0,060	58,702	0,072
1	6,348	0,012	13,267	0,016	24,543	0,020	48,155	0,032	60,468	0,040	93,507	0,067	118,750	0,081
2	9,423	0,013	19,750	0,017	36,475	0,023	71,854	0,036	90,582	0,045	140,590	0,076	177,464	0,091
3	12,395	0,015	26,045	0,019	48,113	0,025	94,897	0,040	119,628	0,050	186,157	0,085	234,489	0,103
4	15,237	0,016	32,016	0,021	59,107	0,028	116,898	0,044	147,296	0,056	229,802	0,095	289,608	0,115
5	17,912	0,017	37,577	0,023	69,383	0,030	137,401	0,048	173,273	0,061	270,784	0,105	341,638	0,128
6	20,377	0,018	42,739	0,025	79,015	0,033	156,399	0,052	197,561	0,067	308,739	0,115	389,248	0,141
7	22,622	0,020	47,514	0,027	87,754	0,036	173,888	0,057	219,685	0,072	343,119	0,125	432,852	0,154
8	24,628	0,021	51,748	0,029	95,664	0,038	189,456	0,060	239,240	0,077	374,006	0,134	471,679	0,166
9	26,341	0,022	55,361	0,030	102,313	0,040	202,934	0,064	256,187	0,082	401,063	0,143	506,129	0,178
10	27,853	0,023	58,376	0,032	108,002	0,042	214,255	0,067	270,703	0,086	423,953	0,151	535,458	0,189
11	29,035	0,024	60,910	0,033	112,537	0,043	223,447	0,070	282,578	0,089	442,258	0,158	558,873	0,199
12	29,980	0,024	62,897	0,034	116,168	0,045	230,490	0,072	291,592	0,092	456,014	0,163	576,033	0,207
13	30,566	0,025	64,213	0,035	118,739	0,046	235,266	0,073	297,669	0,094	465,767	0,168	588,599	0,214
14	30,884	0,025	64,930	0,035	120,073	0,046	238,259	0,074	301,058	0,095	471,593	0,171	596,021	0,219
15	31,032	0,025	65,078	0,035	120,315	0,046	239,005	0,075	302,022	0,096	473,135	0,173	598,635	0,222
16	30,911	0,025	64,738	0,035	119,764	0,046	237,798	0,075	300,594	0,096	470,835	0,173	595,671	0,224
17	30,539	0,025	64,086	0,035	118,419	0,046	234,983	0,074	297,242	0,096	465,182	0,173	588,290	0,223
18	29,938	0,025	62,887	0,034	116,267	0,046	230,532	0,073	291,532	0,094	456,176	0,171	576,774	0,221
19	29,185	0,024	61,240	0,034	113,275	0,045	224,587	0,072	283,845	0,093	444,360	0,168	561,786	0,218
20	28,203	0,024	59,269	0,033	109,519	0,044	217,315	0,070	274,544	0,090	430,112	0,164	543,679	0,213
21	27,126	0,023	56,899	0,032	105,214	0,042	208,798	0,068	263,832	0,088	413,474	0,160	522,798	0,207
22	25,975	0,022	54,385	0,031	100,586	0,041	199,538	0,066	252,267	0,085	395,021	0,154	499,458	0,200
23	24,643	0,021	51,717	0,030	95,561	0,039	189,593	0,063	239,673	0,082	375,134	0,148	474,030	0,192
24	23,295	0,020	48,923	0,029	90,363	0,038	179,049	0,061	226,458	0,078	354,287	0,142	447,415	0,183
25	21,855	0,020	45,937	0,027	84,820	0,036	168,190	0,058	212,544	0,075	332,579	0,135	420,056	0,174
26	20,396	0,019	42,872	0,026	79,198	0,034	157,039	0,055	198,339	0,071	310,621	0,129	392,221	0,165
27	18,933	0,018	39,769	0,025	73,545	0,033	145,809	0,052	184,149	0,067	288,319	0,122	364,110	0,156
28	17,499	0,017	36,704	0,023	67,925	0,031	134,678	0,050	170,051	0,064	266,476	0,115	336,322	0,147
29	16,115	0,016	33,732	0,022	62,373	0,029	123,595	0,047	156,249	0,060	244,723	0,109	309,093	0,139
30	14,744	0,015	30,864	0,021	57,116	0,028	113,024	0,044	142,859	0,057	223,664	0,102	282,205	0,130
31	13,398	0,015	28,083	0,020	51,986	0,026	102,823	0,042	129,995	0,054	203,523	0,097	256,408	0,122
32	12,138	0,014	25,474	0,019	47,047	0,025	93,037	0,040	117,639	0,051	183,937	0,091	231,717	0,115
33	10,955	0,013	22,965	0,018	42,423	0,024	83,815	0,038	105,908	0,048	165,810	0,086	208,815	0,108
34	9,782	0,013	20,555	0,017	38,011	0,022	75,115	0,036	94,829	0,046	148,283	0,081	186,825	0,102
35	8,707	0,012	18,332	0,016	33,919	0,021	66,969	0,034	84,537	0,044	132,268	0,077	166,518	0,097
36	7,734	0,012	16,245	0,016	30,074	0,020	59,473	0,032	74,902	0,041	117,443	0,073	147,821	0,091
37	6,830	0,011	14,341	0,015	26,524	0,019	52,320	0,031	66,143	0,040	103,424	0,070	130,460	0,087
38	6,015	0,011	12,628	0,014	23,340	0,019	46,074	0,030	58,136	0,038	91,024	0,067	114,644	0,083
39	5,264	0,011	11,049	0,014	20,417	0,018	40,274	0,028	50,854	0,036	79,883	0,064	100,329	0,079
40	4,590	0,010	9,607	0,013	17,761	0,017	35,034	0,027	44,153	0,035	69,044	0,061	86,968	0,076

Tabelle G - 5. Angepasste Lorentz-Breiten aus den Fits zu Messreihe III für die Messtemperatur und ihre dazugehörigen Standardunsicherheiten.

J	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$	Γ_L	$u(\Gamma_L)$
	204 hPa		306 hPa		506 hPa		723 hPa		903 hPa		1105 hPa		1296 hPa	
1	10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}		10^{-2} cm^{-1}	
0	2,1262	0,0144	3,1159	0,0116	5,1537	0,0156	7,2583	0,0191	9,0294	0,0232	10,9286	0,0301	12,5344	0,0461
1	1,9476	0,0066	2,9464	0,0055	4,8889	0,0075	6,9271	0,0093	8,6151	0,0112	10,4680	0,0147	12,2215	0,0231
2	1,9322	0,0045	2,8943	0,0038	4,7854	0,0051	6,7975	0,0063	8,4393	0,0076	10,2998	0,0100	11,9942	0,0157
3	1,9102	0,0035	2,8447	0,0029	4,6986	0,0039	6,7037	0,0049	8,3293	0,0059	10,1597	0,0077	11,8961	0,0123
4	1,8679	0,0029	2,7964	0,0024	4,6366	0,0032	6,6035	0,0040	8,2218	0,0049	10,0513	0,0064	11,7679	0,0102
5	1,8384	0,0025	2,7661	0,0021	4,5718	0,0028	6,5363	0,0035	8,1215	0,0042	9,9291	0,0055	11,6324	0,0088
6	1,8175	0,0022	2,7308	0,0018	4,5111	0,0024	6,4408	0,0031	8,0319	0,0037	9,8149	0,0049	11,5240	0,0079
7	1,7989	0,0020	2,6971	0,0017	4,4549	0,0022	6,3726	0,0028	7,9325	0,0034	9,7030	0,0045	11,3796	0,0072
8	1,7680	0,0018	2,6592	0,0015	4,4067	0,0021	6,2896	0,0026	7,8365	0,0032	9,5893	0,0042	11,2574	0,0067
9	1,7503	0,0017	2,6272	0,0014	4,3516	0,0019	6,2135	0,0025	7,7515	0,0030	9,4804	0,0039	11,1261	0,0063
10	1,7265	0,0017	2,5984	0,0014	4,3074	0,0018	6,1437	0,0023	7,6583	0,0028	9,3882	0,0038	11,0233	0,0060
11	1,7141	0,0016	2,5721	0,0013	4,2517	0,0018	6,0815	0,0022	7,5902	0,0027	9,2934	0,0036	10,9124	0,0058
12	1,6940	0,0015	2,5432	0,0013	4,2114	0,0017	6,0167	0,0022	7,5021	0,0026	9,1876	0,0035	10,7893	0,0056
13	1,6781	0,0015	2,5181	0,0013	4,1667	0,0017	5,9510	0,0021	7,4260	0,0026	9,0975	0,0034	10,6825	0,0055
14	1,6593	0,0015	2,4930	0,0012	4,1250	0,0016	5,8991	0,0021	7,3597	0,0025	9,0101	0,0034	10,5819	0,0054
15	1,6396	0,0015	2,4674	0,0012	4,0901	0,0016	5,8444	0,0021	7,2909	0,0025	8,9300	0,0033	10,4877	0,0054
16	1,6276	0,0014	2,4485	0,0012	4,0526	0,0016	5,7954	0,0020	7,2312	0,0025	8,8543	0,0033	10,4029	0,0053
17	1,6161	0,0014	2,4256	0,0012	4,0209	0,0016	5,7465	0,0020	7,1673	0,0025	8,7819	0,0033	10,3170	0,0053
18	1,6068	0,0015	2,4062	0,0012	3,9852	0,0016	5,6957	0,0021	7,1095	0,0025	8,7101	0,0033	10,2290	0,0054
19	1,5936	0,0015	2,3903	0,0012	3,9574	0,0016	5,6538	0,0021	7,0525	0,0025	8,6375	0,0034	10,1440	0,0054
20	1,5782	0,0015	2,3705	0,0012	3,9237	0,0016	5,6112	0,0021	6,9970	0,0025	8,5786	0,0034	10,0690	0,0055
21	1,5586	0,0015	2,3540	0,0013	3,8988	0,0017	5,5628	0,0021	6,9529	0,0026	8,5135	0,0035	9,9977	0,0056
22	1,5575	0,0016	2,3405	0,0013	3,8749	0,0017	5,5377	0,0022	6,9033	0,0026	8,4615	0,0035	9,9328	0,0057
23	1,5449	0,0016	2,3264	0,0013	3,8448	0,0018	5,4964	0,0022	6,8603	0,0027	8,4018	0,0036	9,8645	0,0059
24	1,5414	0,0017	2,3139	0,0014	3,8187	0,0018	5,4679	0,0023	6,8190	0,0028	8,3501	0,0038	9,8038	0,0060
25	1,5289	0,0017	2,2943	0,0014	3,8041	0,0019	5,4248	0,0024	6,7713	0,0029	8,3055	0,0039	9,7442	0,0063
26	1,5198	0,0018	2,2806	0,0015	3,7763	0,0020	5,4017	0,0025	6,7343	0,0030	8,2525	0,0041	9,6957	0,0065
27	1,5091	0,0019	2,2679	0,0015	3,7566	0,0021	5,3666	0,0026	6,7003	0,0032	8,2108	0,0043	9,6357	0,0068
28	1,4988	0,0020	2,2627	0,0016	3,7446	0,0022	5,3499	0,0028	6,6732	0,0034	8,1656	0,0045	9,5813	0,0072
29	1,4863	0,0021	2,2467	0,0017	3,7233	0,0023	5,3118	0,0029	6,6385	0,0036	8,1309	0,0048	9,5561	0,0077
30	1,4924	0,0022	2,2343	0,0018	3,7065	0,0025	5,3047	0,0031	6,6047	0,0038	8,0833	0,0051	9,5066	0,0082
31	1,4854	0,0024	2,2343	0,0020	3,6923	0,0026	5,2669	0,0033	6,5797	0,0041	8,0612	0,0054	9,4455	0,0087
32	1,4834	0,0026	2,2238	0,0021	3,6713	0,0029	5,2602	0,0036	6,5392	0,0044	8,0163	0,0059	9,4164	0,0094
33	1,4673	0,0028	2,2017	0,0023	3,6602	0,0031	5,2143	0,0039	6,5104	0,0048	7,9684	0,0063	9,3811	0,0102
34	1,4636	0,0031	2,2029	0,0025	3,6422	0,0034	5,2055	0,0043	6,4951	0,0052	7,9647	0,0069	9,2999	0,0110
35	1,4611	0,0034	2,1915	0,0028	3,6283	0,0037	5,1945	0,0047	6,4553	0,0057	7,8958	0,0076	9,3230	0,0122
36	1,4520	0,0037	2,1796	0,0031	3,6253	0,0041	5,1385	0,0051	6,4338	0,0063	7,9011	0,0084	9,2234	0,0133
37	1,4531	0,0042	2,1740	0,0034	3,6004	0,0046	5,1564	0,0058	6,4188	0,0070	7,8224	0,0093	9,2269	0,0149
38	1,4390	0,0047	2,1594	0,0038	3,5899	0,0051	5,1151	0,0064	6,4039	0,0079	7,8741	0,0105	9,1930	0,0167
39	1,4255	0,0052	2,1627	0,0043	3,5878	0,0057	5,1183	0,0072	6,3939	0,0088	7,7730	0,0116	9,1697	0,0186
40	1,4377	0,0059	2,1624	0,0049	3,5611	0,0064	5,0822	0,0081	6,3625	0,0099	7,8123	0,0132	9,1205	0,0209

Tabelle G - 6. Angepasste Linienpositionen aus den Fits zu Messreihe III für die Messtemperatur und ihre dazugehörigen Standardunsicherheiten.

<i>J</i>	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$	ν_0	$u(\nu_0)$
	204 hPa		306 hPa		506 hPa		723 hPa		903 hPa		1105 hPa		1296 hPa	
1	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ cm ⁻¹
0	4418,202419	17,8	4418,202155	14,4	4418,202180	19,2	4418,201966	23,7	4418,201706	28,5	4418,201611	36,9	4418,201833	56,7
1	4419,012865	8,1	4419,012782	6,8	4419,012501	9,1	4419,012351	11,4	4419,012221	13,7	4419,012286	17,8	4419,012385	28,1
2	4419,809439	5,5	4419,809247	4,6	4419,808857	6,1	4419,808678	7,6	4419,808578	9,2	4419,808278	12,0	4419,808662	18,9
3	4420,592131	4,2	4420,591885	3,5	4420,591476	4,6	4420,591216	5,8	4420,591024	7,0	4420,590842	9,2	4420,590828	14,6
4	4421,361014	3,4	4421,360711	2,8	4421,360286	3,8	4421,359967	4,8	4421,359701	5,7	4421,359453	7,6	4421,359305	12,0
5	4422,115985	2,9	4422,115709	2,4	4422,115180	3,2	4422,114827	4,1	4422,114532	4,9	4422,114255	6,5	4422,113936	10,3
6	4422,857144	2,6	4422,856897	2,1	4422,856317	2,8	4422,855909	3,6	4422,855466	4,3	4422,855190	5,7	4422,854784	9,2
7	4423,584511	2,3	4423,584200	1,9	4423,583637	2,6	4423,583167	3,3	4423,582711	3,9	4423,582329	5,2	4423,582055	8,3
8	4424,297947	2,1	4424,297622	1,8	4424,297024	2,4	4424,296505	3,0	4424,296048	3,6	4424,295525	4,8	4424,295194	7,6
9	4424,997540	2,0	4424,997205	1,7	4424,996583	2,2	4424,996031	2,8	4424,995552	3,4	4424,995024	4,5	4424,994518	7,2
10	4425,683296	1,9	4425,682959	1,6	4425,682347	2,1	4425,681681	2,6	4425,681150	3,2	4425,680661	4,2	4425,680149	6,8
11	4426,355133	1,8	4426,354780	1,5	4426,354113	2,0	4426,353473	2,5	4426,352942	3,1	4426,352363	4,1	4426,351833	6,5
12	4427,013169	1,7	4427,012784	1,4	4427,012085	1,9	4427,011405	2,4	4427,010768	2,9	4427,010132	3,9	4427,009634	6,3
13	4427,657292	1,7	4427,656903	1,4	4427,656198	1,9	4427,655418	2,4	4427,654839	2,9	4427,654166	3,8	4427,653514	6,1
14	4428,287525	1,7	4428,287132	1,4	4428,286358	1,8	4428,285622	2,3	4428,284933	2,8	4428,284229	3,7	4428,283555	6,0
15	4428,903921	1,6	4428,903520	1,4	4428,902708	1,8	4428,901919	2,3	4428,901141	2,8	4428,900463	3,7	4428,899757	5,9
16	4429,506367	1,6	4429,505984	1,4	4429,505163	1,8	4429,504327	2,3	4429,503590	2,8	4429,502848	3,7	4429,502095	5,9
17	4430,094982	1,6	4430,094552	1,3	4430,093725	1,8	4430,092824	2,3	4430,092055	2,8	4430,091248	3,7	4430,090467	5,9
18	4430,669667	1,6	4430,669273	1,4	4430,668351	1,8	4430,667466	2,3	4430,666634	2,8	4430,665852	3,7	4430,665039	5,9
19	4431,230503	1,7	4431,230040	1,4	4431,229159	1,8	4431,228214	2,3	4431,227444	2,8	4431,226550	3,7	4431,225731	6,0
20	4431,777386	1,7	4431,776925	1,4	4431,776012	1,8	4431,775041	2,3	4431,774226	2,8	4431,773331	3,8	4431,772486	6,1
21	4432,310381	1,7	4432,309927	1,4	4432,308992	1,9	4432,308014	2,4	4432,307095	2,9	4432,306199	3,9	4432,305406	6,2
22	4432,829506	1,8	4432,829017	1,5	4432,828062	1,9	4432,827049	2,5	4432,826177	3,0	4432,825249	4,0	4432,824397	6,4
23	4433,334683	1,8	4433,334199	1,5	4433,333241	2,0	4433,332226	2,5	4433,331274	3,1	4433,330370	4,1	4433,329471	6,6
24	4433,825970	1,9	4433,825461	1,6	4433,824518	2,1	4433,823398	2,6	4433,822536	3,2	4433,821537	4,2	4433,820602	6,8
25	4434,303312	2,0	4434,302840	1,6	4434,301853	2,2	4434,300778	2,7	4434,299859	3,3	4434,298844	4,4	4434,297918	7,1
26	4434,766744	2,1	4434,766219	1,7	4434,765198	2,3	4434,764153	2,9	4434,763205	3,5	4434,762160	4,6	4434,761181	7,5
27	4435,216271	2,2	4435,215785	1,8	4435,214756	2,4	4435,213626	3,0	4435,212674	3,7	4435,211613	4,9	4435,210745	7,9
28	4435,651839	2,3	4435,651354	1,9	4435,650322	2,5	4435,649158	3,2	4435,648264	3,9	4435,647193	5,2	4435,646163	8,3
29	4436,073506	2,5	4436,072982	2,0	4436,071980	2,7	4436,070786	3,4	4436,069905	4,1	4436,068769	5,5	4436,067714	8,9
30	4436,481252	2,7	4436,480670	2,2	4436,479614	2,9	4436,478354	3,7	4436,477485	4,4	4436,476418	5,9	4436,475448	9,6
31	4436,874934	2,9	4436,874461	2,4	4436,873414	3,1	4436,872312	3,9	4436,871200	4,8	4436,870181	6,4	4436,869237	10,2

32	4437,254853	3,1	4437,254235	2,6	4437,253174	3,4	4437,251935	4,3	4437,251003	5,2	4437,249961	6,9	4437,248958	11,1
33	4437,620684	3,4	4437,620171	2,8	4437,619162	3,7	4437,617868	4,7	4437,616881	5,6	4437,615779	7,5	4437,614665	12,1
34	4437,972726	3,7	4437,972135	3,0	4437,971096	4,0	4437,969903	5,1	4437,968741	6,2	4437,967784	8,2	4437,966751	13,2
35	4438,310656	4,1	4438,310137	3,4	4438,308995	4,5	4438,307765	5,7	4438,306813	6,8	4438,305686	9,1	4438,304669	14,7
36	4438,634673	4,5	4438,634135	3,7	4438,633058	5,0	4438,631846	6,2	4438,630641	7,6	4438,629599	10,1	4438,628614	16,1
37	4438,944822	5,1	4438,944170	4,2	4438,943058	5,5	4438,941906	7,0	4438,940776	8,5	4438,939707	11,2	4438,938458	18,1
38	4439,240920	5,7	4439,240260	4,7	4439,239200	6,2	4439,237830	7,8	4439,236865	9,5	4439,236044	12,7	4439,234603	20,2
39	4439,523075	6,3	4439,522361	5,3	4439,521207	7,0	4439,520000	8,8	4439,519064	10,7	4439,518252	14,1	4439,516839	22,7
40	4439,791314	7,3	4439,790664	6,0	4439,789454	7,8	4439,788289	9,9	4439,787270	12,0	4439,786116	16,0	4439,785166	25,5

Tabelle G - 7. Angepasste Linienpositionen aus den Fits zu Messreihe II für die Messtemperatur und ihre dazugehörigen Standardunsicherheiten.

J	ν_0	$u(\nu_0)$	$u(\nu_0)$
Messreihe II			
1	cm^{-1}	cm^{-1}	$10^{-7} \%$
0	4418,201349	0,000020	4,4
1	4419,011912	0,000010	2,4
2	4419,808507	0,000007	1,7
3	4420,591254	0,000006	1,4
4	4421,360179	0,000005	1,2
5	4422,115223	0,000005	1,0
6	4422,856473	0,000004	0,9
7	4423,583849	0,000004	0,9
8	4424,297320	0,000004	0,8
9	4424,996941	0,000004	0,8
10	4425,682754	0,000003	0,8
11	4426,354601	0,000003	0,8
12	4427,012687	0,000003	0,8
13	4427,656841	0,000003	0,7
14	4428,287109	0,000003	0,7
15	4428,903564	0,000003	0,7
16	4429,506027	0,000003	0,7
17	4430,094671	0,000003	0,7
18	4430,669410	0,000003	0,8
19	4431,230229	0,000003	0,8
20	4431,777147	0,000003	0,8
21	4432,310180	0,000004	0,8
22	4432,829312	0,000004	0,8
23	4433,334509	0,000004	0,8
24	4433,825808	0,000004	0,9
25	4434,303172	0,000004	0,9
26	4434,766602	0,000004	0,9
27	4435,216177	0,000004	1,0
28	4435,651748	0,000005	1,0
29	4436,073403	0,000005	1,1
30	4436,481186	0,000005	1,2
31	4436,874881	0,000006	1,3
32	4437,254785	0,000006	1,4
33	4437,620661	0,000007	1,5
34	4437,972695	0,000007	1,6
35	4438,310650	0,000008	1,8
36	4438,634692	0,000009	2,0
37	4438,944778	0,000010	2,2
38	4439,240907	0,000011	2,4
39	4439,523007	0,000012	2,7
40	4439,791287	0,000014	3,1

H. Bestimmung von Linienparametern

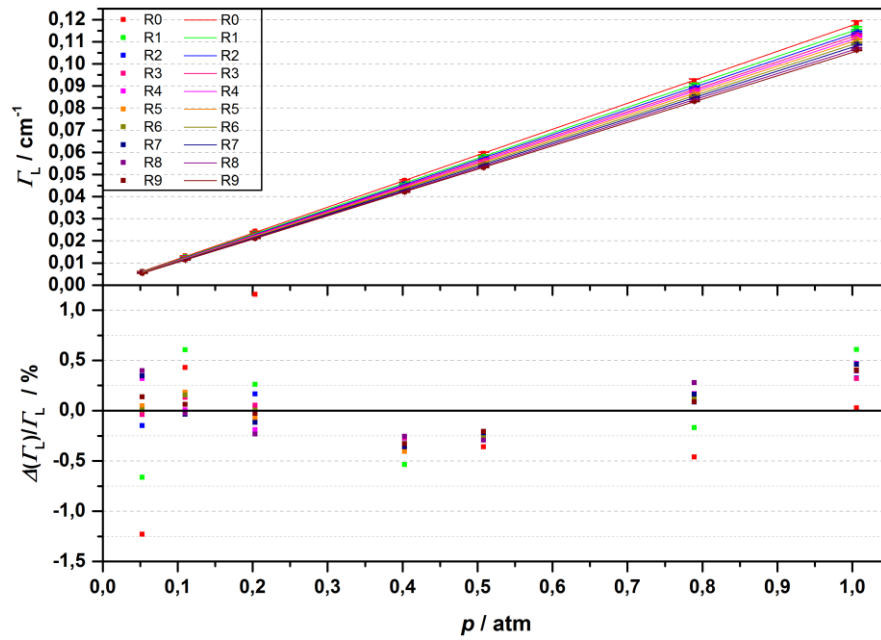


Abbildung H - 1. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R9 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Probendruck. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum.

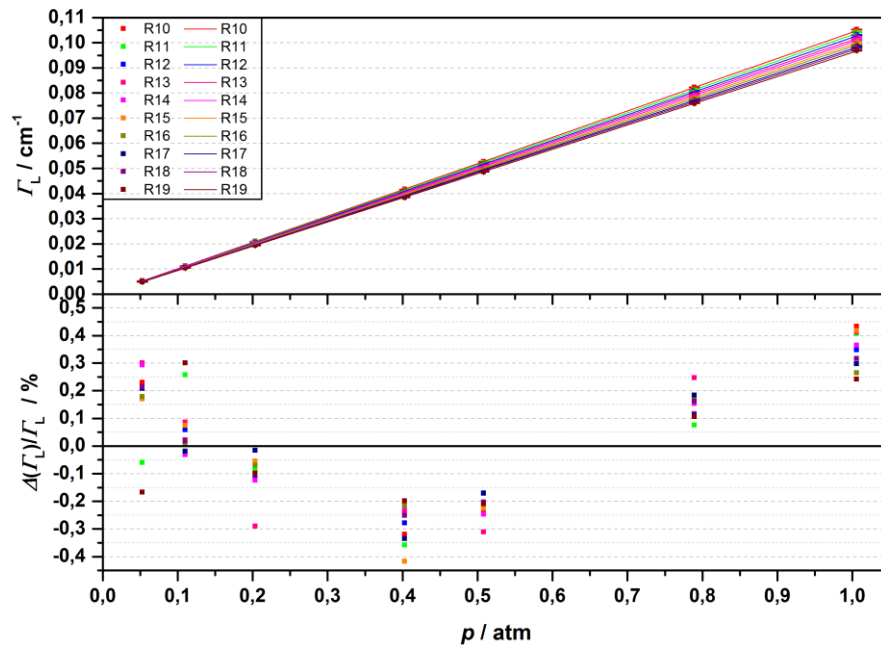


Abbildung H - 2. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R10 bis R19 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Probendruck. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum.

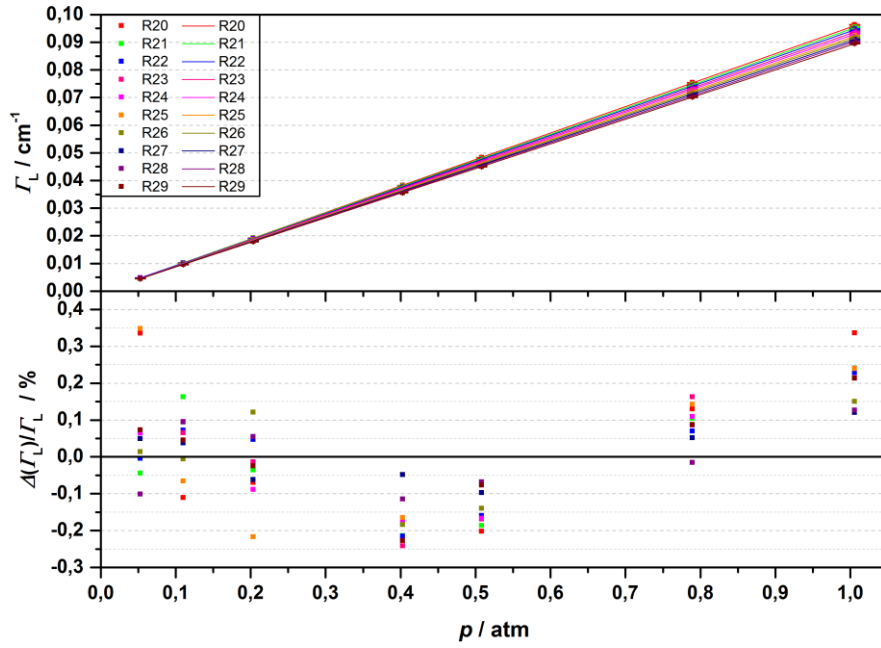


Abbildung H - 3. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R20 bis R29 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Probendruck. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum.

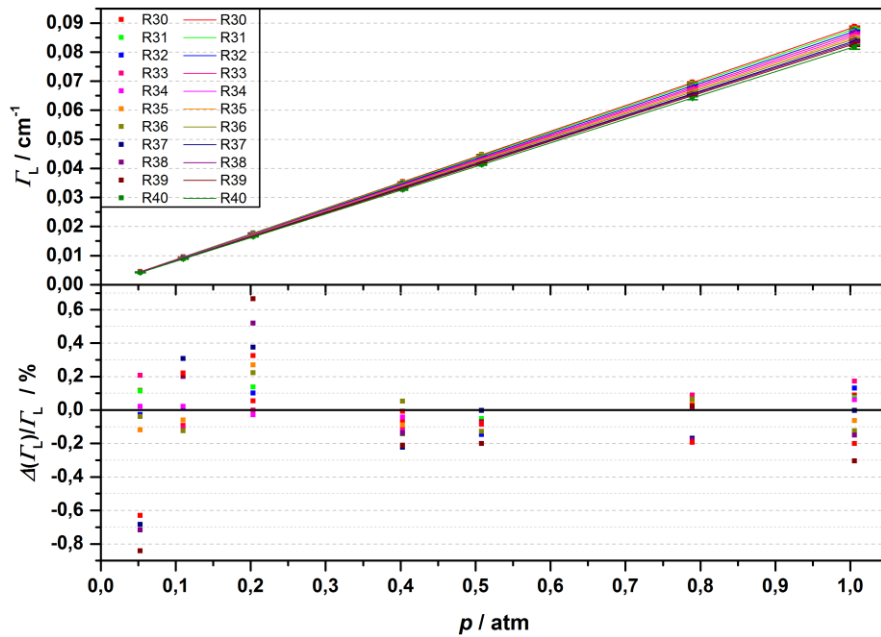


Abbildung H - 4. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R30 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Probendruck. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum.

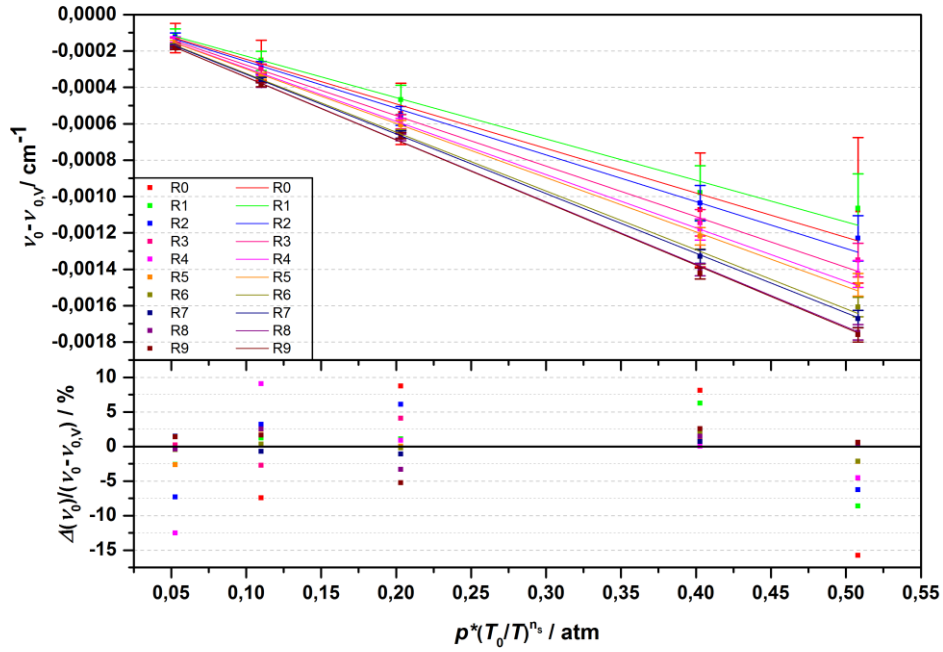


Abbildung H - 5. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R9 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Probedruck. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unterres Panel: Relatives GLR-Residuum in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen.

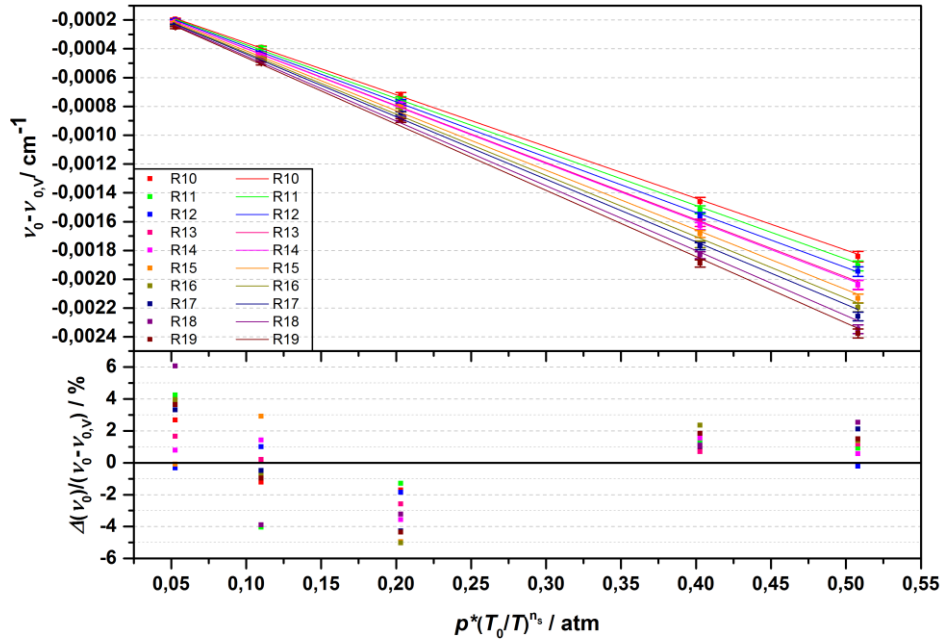


Abbildung H - 6. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten der Übergänge R10 bis R19 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Probedruck. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unterres Panel: Relatives GLR-Residuum in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen.

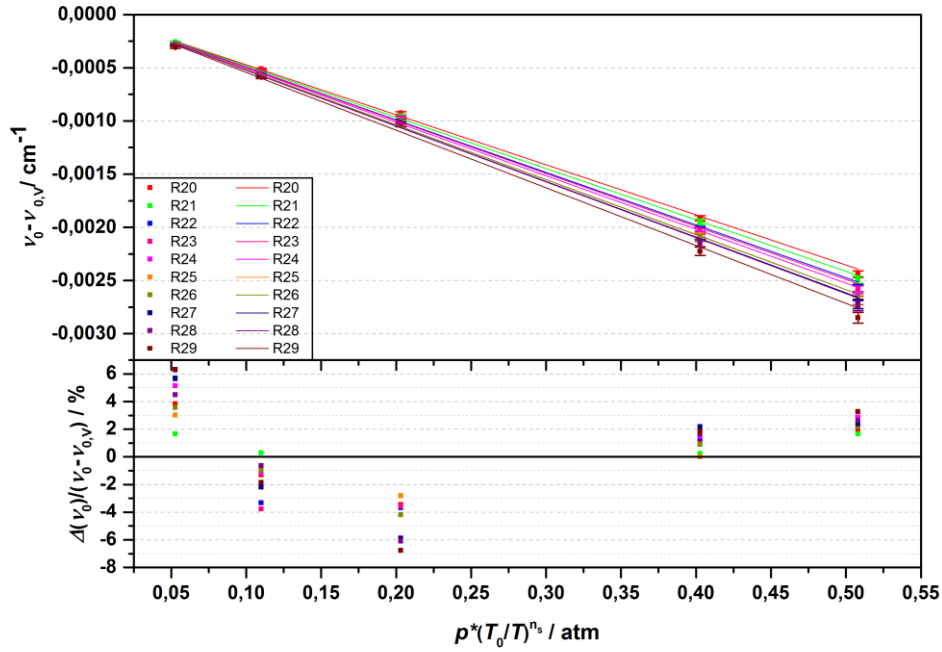


Abbildung H - 7. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten der Übergänge R20 bis R29 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Probedruck. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen.

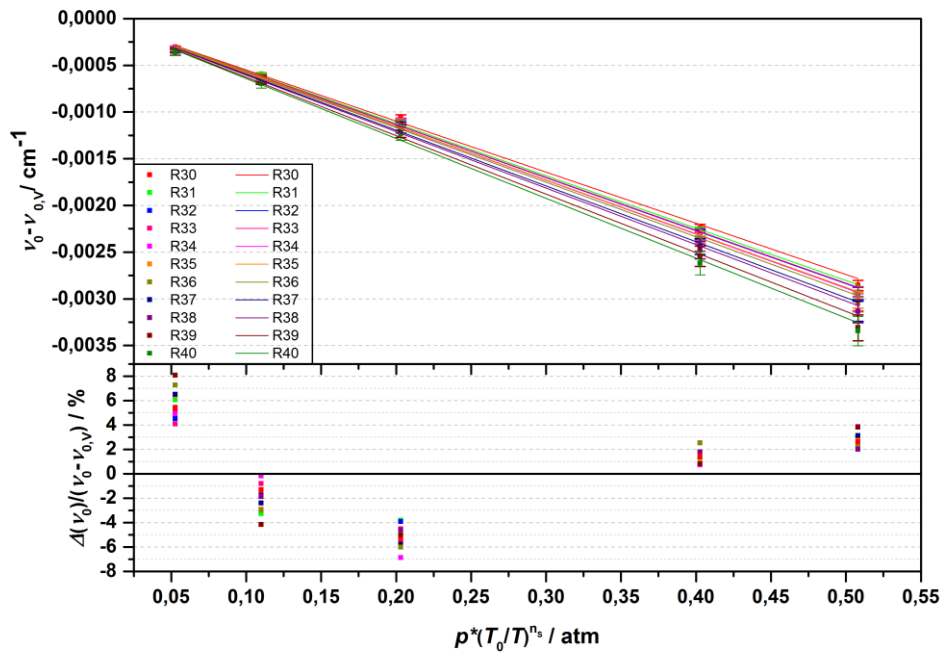


Abbildung H - 8. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten der Übergänge R30 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Probedruck. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen.

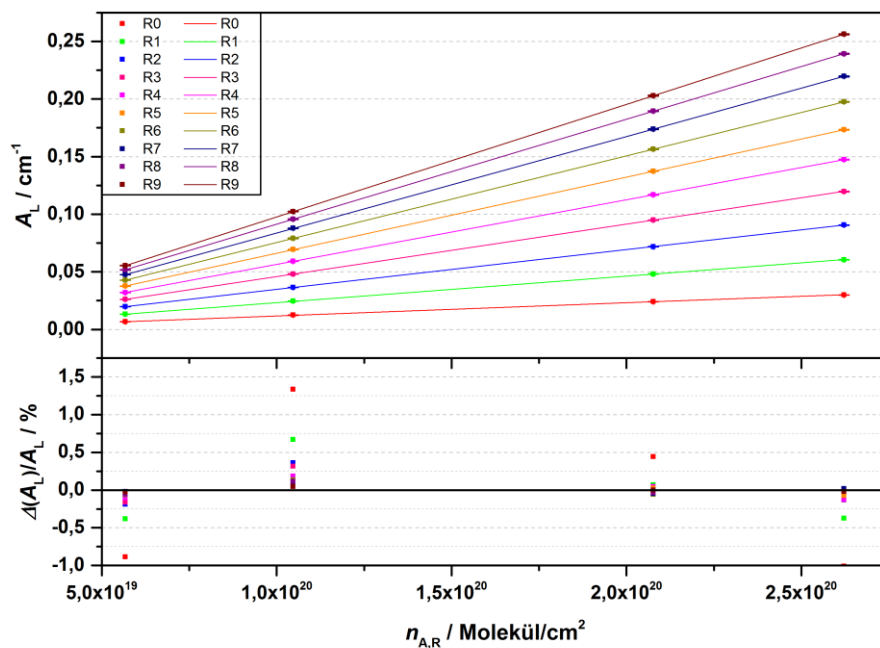


Abbildung H - 9. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Linienstärken der Übergänge R0 bis R9 für 296 K. Oberes Panel: Linienfläche und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit von der realen Flächendichte. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum.

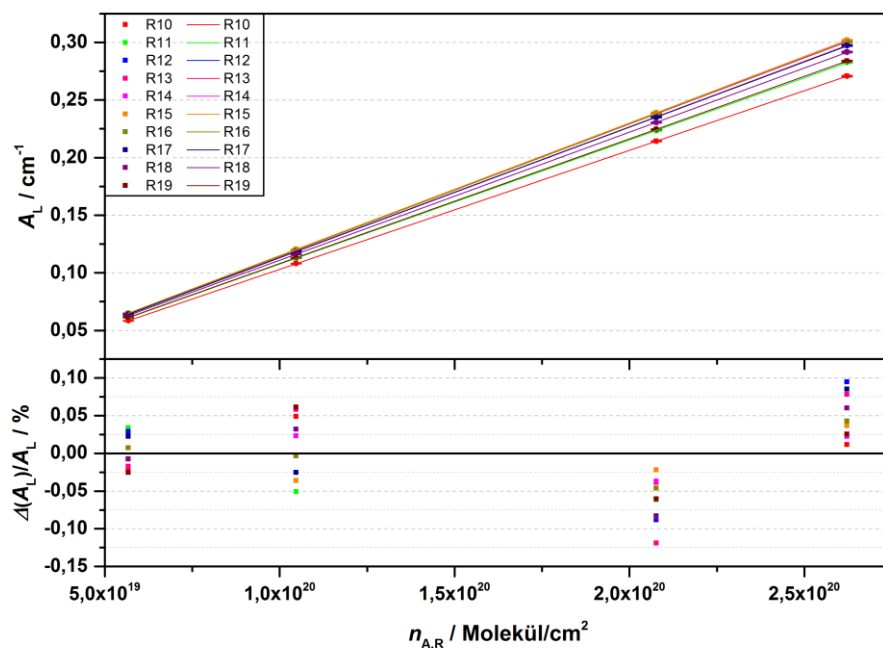


Abbildung H - 10. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Linienstärken der Übergänge R10 bis R19 für 296 K. Oberes Panel: Linienfläche und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit von der realen Flächendichte. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum.

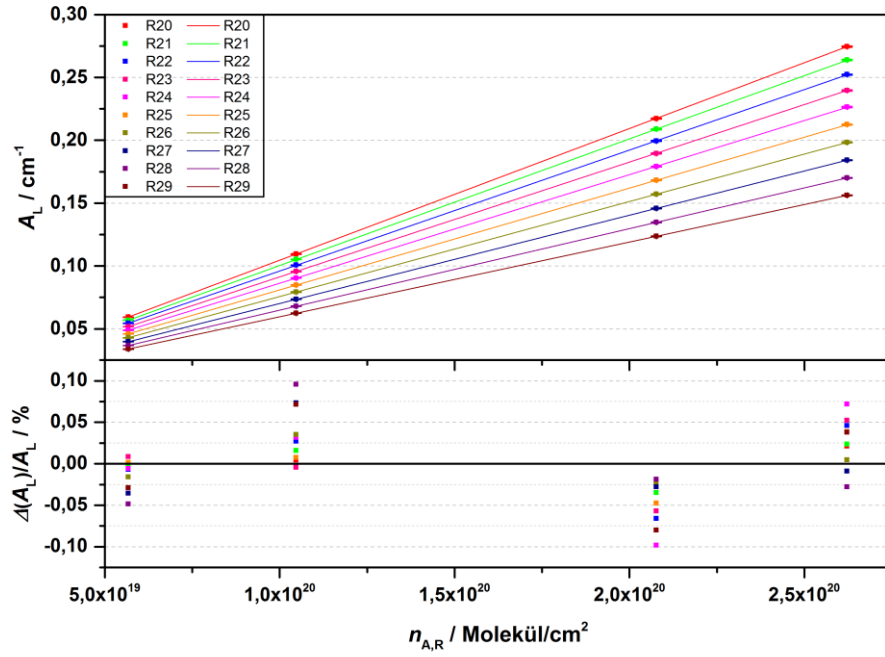


Abbildung H - 11. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Linienstärken der Übergänge R20 bis R29 für 296 K. Oberes Panel: Linienfläche und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit von der realen Flächendichte. Unterres Panel: Relatives GLR-Residuum.

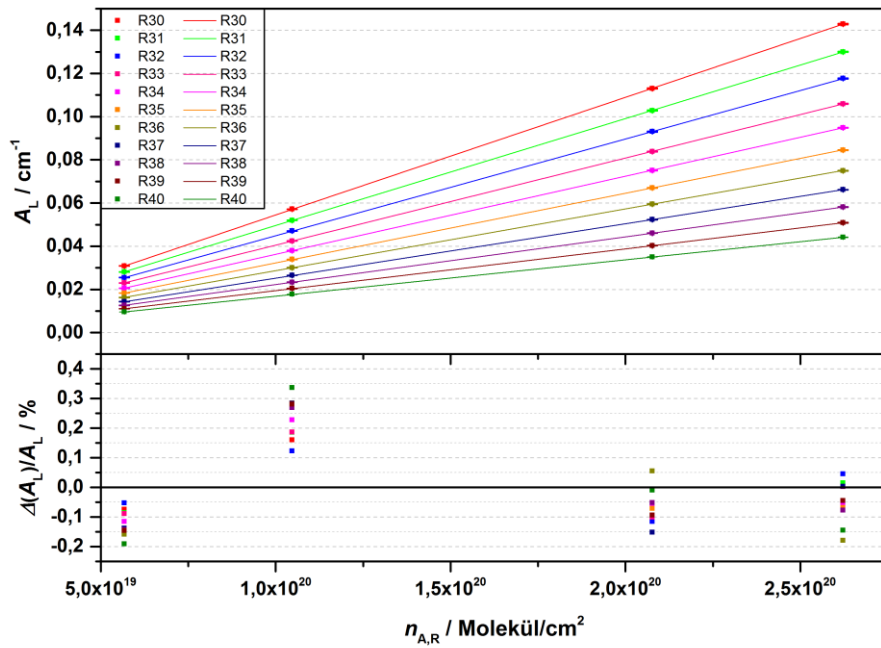


Abbildung H - 12. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Linienstärken der Übergänge R30 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienfläche und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit von der realen Flächendichte. Unterres Panel: Relatives GLR-Residuum.

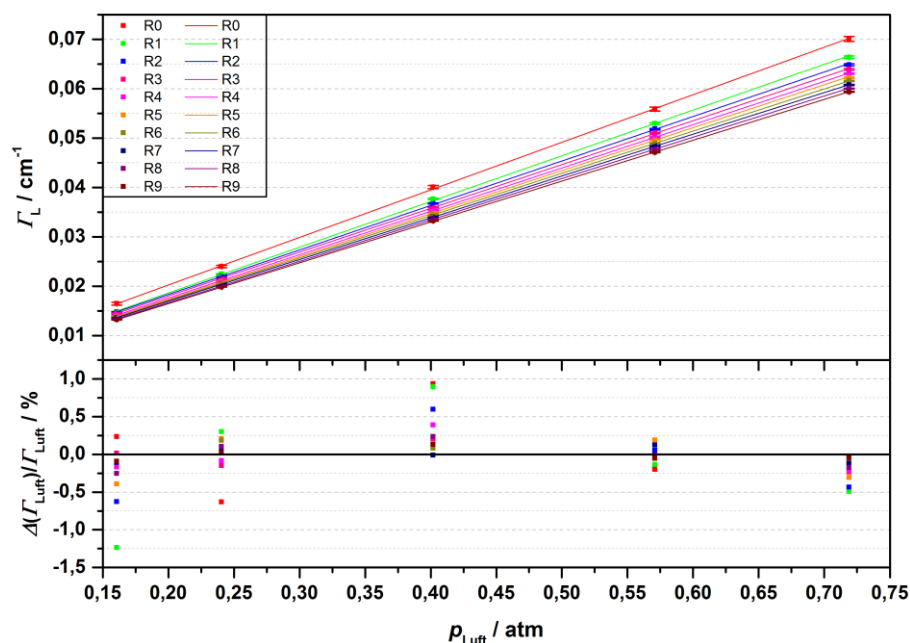


Abbildung H - 13. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R9 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite seitens der Luftverbreiterung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Partialdruck der Luft. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum.

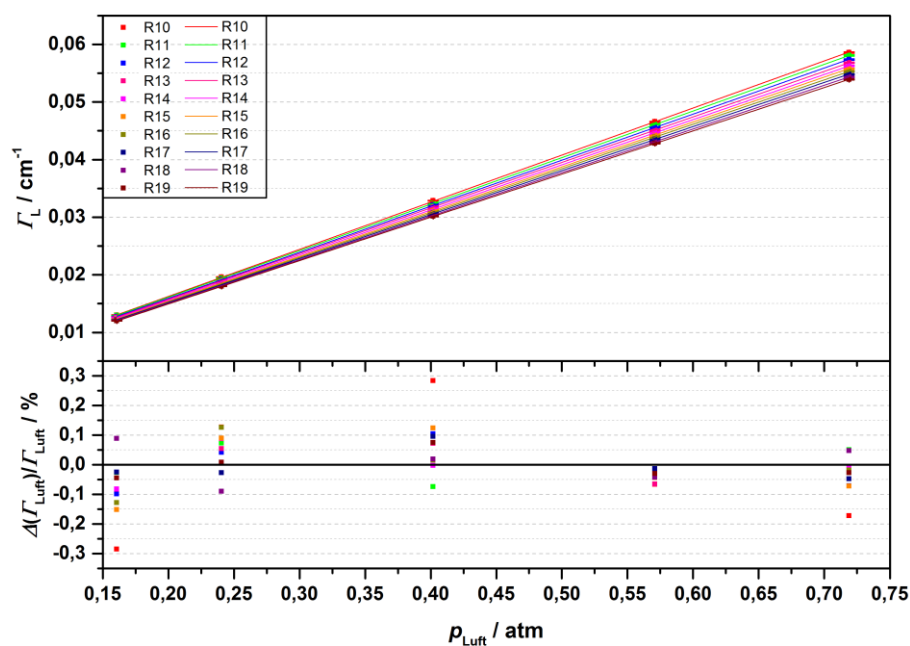


Abbildung H - 14. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R10 bis R19 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite seitens der Luftverbreiterung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Partialdruck der Luft. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum.

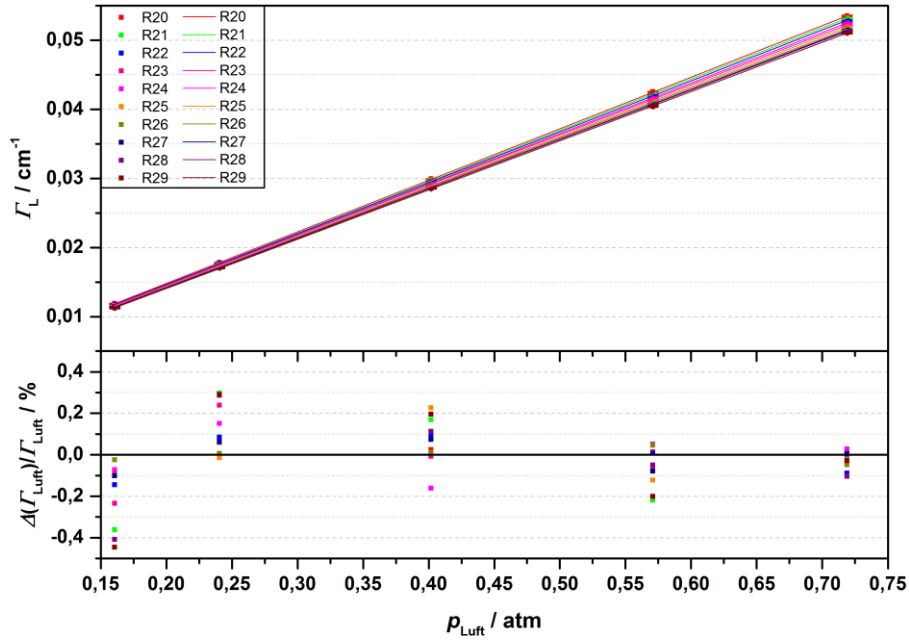


Abbildung H - 15. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R20 bis R29 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite seitens der Luftverbreiterung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Partialdruck der Luft. Unterres Panel: Relatives GLR-Residuum.

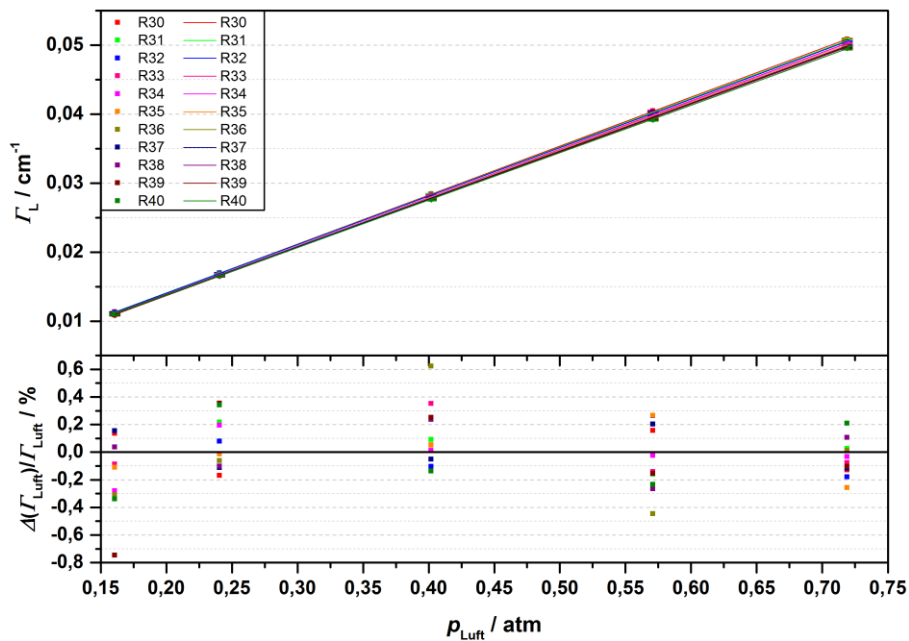


Abbildung H - 16. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R30 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite seitens der Luftverbreiterung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Partialdruck der Luft. Unterres Panel: Relatives GLR-Residuum.

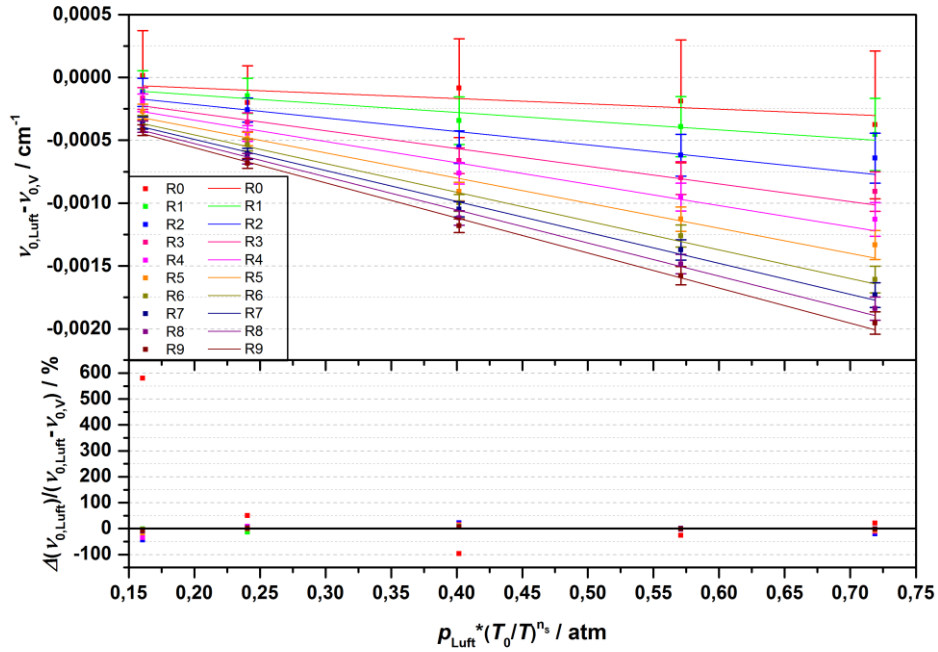


Abbildung H - 17. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R9 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition seitens der Luftverschiebung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Partialdruck der Luft. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unterres Panel: Relatives GLR-Residuum in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen.

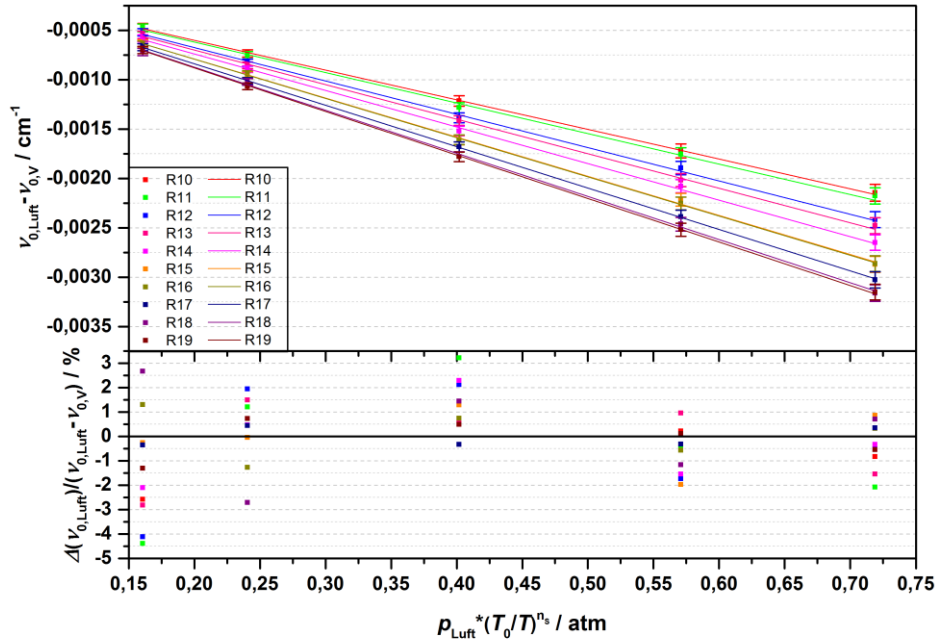


Abbildung H - 18. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten der Übergänge R10 bis R19 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition seitens der Luftverschiebung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Partialdruck der Luft. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unterres Panel: Relatives GLR-Residuum in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen.

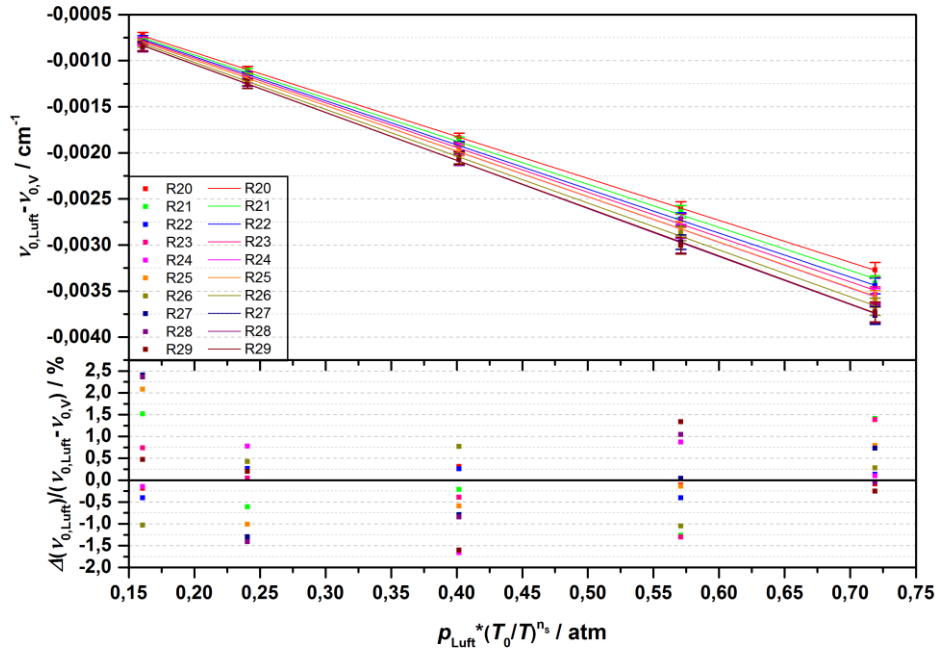


Abbildung H - 19. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten der Übergänge R20 bis R29 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition seitens der Luftverschiebung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Partialdruck der Luft. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen.

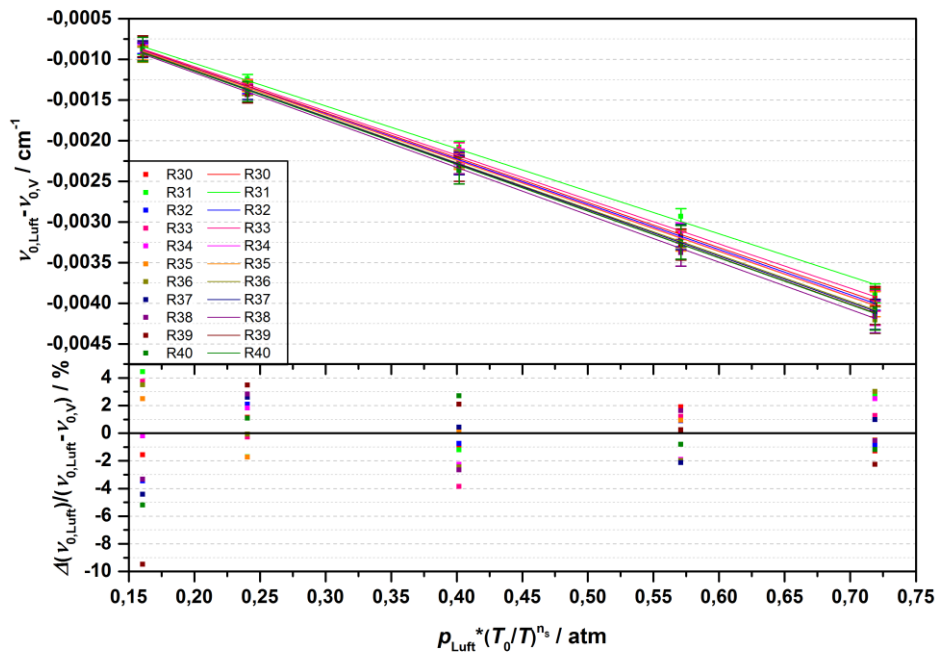


Abbildung H - 20. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten der Übergänge R30 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition seitens der Luftverschiebung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Partialdruck der Luft. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unteres Panel: Relatives GLR-Residuum in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen.

I. Linienparameter

Tabelle I - 1. Linienstärken aus Messreihe II bestimmt für 296 K.

<i>J</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>
	3 m		6 m		9 m	
1	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%
0	1,191	0,81	1,176	0,47	1,187	0,37
1	2,376	0,47	2,360	0,28	2,361	0,24
2	3,527	0,36	3,514	0,23	3,515	0,21
3	4,633	0,31	4,620	0,20	4,615	0,20
4	5,684	0,29	5,670	0,19	5,672	0,19
5	6,695	0,27	6,668	0,18	6,670	0,20
6	7,607	0,26	7,581	0,18	7,577	0,20
7	8,450	0,25	8,404	0,18	8,416	0,21
8	9,200	0,25	9,151	0,18	9,157	0,21
9	9,842	0,25	9,799	0,18	9,809	0,21
10	10,377	0,24	10,344	0,19	10,342	0,22
11	10,815	0,24	10,790	0,19	10,756	0,22
12	11,180	0,24	11,137	0,19	11,107	0,22
13	11,406	0,24	11,371	0,19	11,347	0,22
14	11,548	0,24	11,488	0,19	11,466	0,22
15	11,571	0,24	11,526	0,19	11,505	0,22
16	11,521	0,24	11,464	0,19	11,457	0,22
17	11,379	0,24	11,353	0,19	11,314	0,22
18	11,163	0,24	11,140	0,19	11,102	0,22
19	10,868	0,24	10,828	0,19	10,812	0,22
20	10,534	0,24	10,489	0,19	10,497	0,22
21	10,113	0,25	10,091	0,18	10,056	0,21
22	9,671	0,25	9,641	0,18	9,612	0,21
23	9,190	0,25	9,155	0,18	9,156	0,21
24	8,681	0,25	8,660	0,18	8,649	0,21
25	8,153	0,26	8,136	0,18	8,126	0,20
26	7,609	0,26	7,599	0,18	7,600	0,20
27	7,079	0,27	7,061	0,18	7,056	0,20
28	6,559	0,27	6,528	0,18	6,540	0,20
29	6,017	0,28	6,005	0,19	6,012	0,20
30	5,496	0,29	5,500	0,19	5,497	0,20
31	5,013	0,30	5,001	0,20	5,007	0,20
32	4,533	0,32	4,532	0,20	4,531	0,20
33	4,092	0,33	4,089	0,21	4,084	0,20
34	3,675	0,35	3,654	0,22	3,659	0,21
35	3,264	0,38	3,260	0,23	3,265	0,21
36	2,905	0,40	2,894	0,25	2,894	0,22
37	2,558	0,44	2,560	0,27	2,565	0,23
38	2,252	0,48	2,256	0,29	2,257	0,25
39	1,982	0,53	1,976	0,32	1,971	0,27
40	1,736	0,59	1,725	0,35	1,717	0,29

Tabelle I - 2. Linienstärken aus Messreihe I bestimmt für 296 K.

<i>J</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>
	3 m		GLR		GLR erweitertes Fitfenster	
1	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%
0	1,191	0,81	1,141	0,48	1,110	0,49
1	2,376	0,47	2,305	0,43	2,283	0,43
2	3,527	0,36	3,450	0,42	3,434	0,42
3	4,633	0,31	4,558	0,41	4,547	0,41
4	5,684	0,29	5,616	0,41	5,609	0,41
5	6,695	0,27	6,607	0,41	6,604	0,41
6	7,607	0,26	7,532	0,41	7,532	0,41
7	8,450	0,25	8,374	0,41	8,377	0,41
8	9,200	0,25	9,123	0,41	9,128	0,41
9	9,842	0,25	9,772	0,41	9,780	0,41
10	10,377	0,24	10,328	0,41	10,338	0,41
11	10,815	0,24	10,775	0,41	10,786	0,41
12	11,180	0,24	11,114	0,41	11,127	0,41
13	11,406	0,24	11,346	0,41	11,360	0,41
14	11,548	0,24	11,485	0,41	11,500	0,41
15	11,571	0,24	11,523	0,41	11,539	0,41
16	11,521	0,24	11,469	0,41	11,485	0,41
17	11,379	0,24	11,332	0,41	11,349	0,41
18	11,163	0,24	11,115	0,41	11,133	0,41
19	10,868	0,24	10,826	0,41	10,844	0,41
20	10,534	0,24	10,471	0,41	10,489	0,41
21	10,113	0,25	10,065	0,41	10,083	0,41
22	9,671	0,25	9,622	0,41	9,640	0,41
23	9,190	0,25	9,139	0,41	9,156	0,41
24	8,681	0,25	8,629	0,41	8,647	0,41
25	8,153	0,26	8,102	0,41	8,119	0,41
26	7,609	0,26	7,563	0,41	7,580	0,41
27	7,079	0,27	7,024	0,41	7,041	0,41
28	6,559	0,27	6,489	0,41	6,505	0,41
29	6,017	0,28	5,957	0,41	5,973	0,41
30	5,496	0,29	5,447	0,41	5,462	0,41
31	5,013	0,30	4,956	0,41	4,971	0,41
32	4,533	0,32	4,481	0,41	4,495	0,41
33	4,092	0,33	4,034	0,41	4,047	0,41
34	3,675	0,35	3,615	0,41	3,627	0,41
35	3,264	0,38	3,223	0,42	3,234	0,42
36	2,905	0,40	2,859	0,42	2,870	0,42
37	2,558	0,44	2,519	0,42	2,530	0,42
38	2,252	0,48	2,215	0,42	2,225	0,42
39	1,982	0,53	1,937	0,43	1,946	0,43
40	1,736	0,59	1,683	0,44	1,692	0,44

Tabelle I - 3. Gemessene [150] und berechnete Linienstärken [149] von Toth und gemessene Linienstärken von Daumont et al. [304] für 296 K.

<i>J</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>	<i>S</i>	<i>U(S)</i>
Toth Berechnung			Toth Messung		Daumont et al. Messung	
1	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%	$10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	%
0	1,204	4,6	-	-	1,185	5
1	2,396	4,6	2,279	4	2,360	5
2	3,562	4,6	3,283	20	3,509	5
3	4,688	4,6	4,759	6	4,618	5
4	5,761	4,6	5,727	4	5,676	5
5	6,768	4,6	6,695	6	6,670	5
6	7,700	4,6	7,865	4	7,590	5
7	8,547	4,6	8,510	4	8,425	5
8	9,300	4,6	9,680	4	9,170	5
9	9,954	4,6	9,841	10	9,817	5
10	10,510	4,6	10,487	6	10,360	5
11	10,950	4,6	10,890	4	10,800	5
12	11,290	4,6	11,213	4	11,140	5
13	11,520	4,6	11,898	4	11,370	5
14	11,660	4,6	11,898	4	11,500	5
15	11,690	4,6	12,181	20	11,540	5
16	11,630	4,6	11,697	8	11,480	5
17	11,480	4,6	11,697	6	11,340	5
18	11,260	4,6	11,495	4	11,120	5
19	10,960	4,6	11,172	4	10,830	5
20	10,600	4,6	10,809	4	10,480	5
21	10,190	4,6	10,325	4	10,070	5
22	9,735	4,6	9,519	8	9,625	5
23	9,246	4,6	8,873	20	9,143	5
24	8,730	4,6	8,994	4	-	-
25	8,196	4,6	8,268	6	8,109	5
26	7,652	4,6	8,067	6	7,573	5
27	7,106	4,6	7,260	6	7,034	5
28	6,564	4,6	6,453	6	6,499	5
29	6,031	4,6	6,252	6	5,973	5
30	5,513	4,6	5,647	4	5,462	5
31	5,014	4,6	5,082	10	4,969	5
32	4,537	4,6	4,707	8	4,497	5
33	4,086	4,6	3,985	6	4,051	5
34	3,661	4,6	3,872	20	3,631	5
35	3,264	4,6	3,215	10	3,238	5
36	2,897	4,6	2,835	6	2,874	5
37	2,558	4,6	2,480	6	2,539	5
38	2,249	4,6	2,275	6	2,233	5
39	1,967	4,6	2,017	8	1,954	5
40	1,713	4,6	1,734	6	-	-

Tabelle I - 4. Gemessene und berechnete Luftverbreiterungskoeffizienten von Toth [148] für 296 K.

<i>J</i>	γ_{Luft}	$U(\gamma_{\text{Luft}})$	γ_{Luft}	$U(\gamma_{\text{Luft}})$	γ_{Luft}	$U(\gamma_{\text{Luft}})$
	Messung		Toth Glättung		Toth Messung	
1	$10^{-2} \text{ cm}^3/\text{atm}$	%	$10^{-2} \text{ cm}^3/\text{atm}$	%	$10^{-2} \text{ cm}^3/\text{atm}$	%
0	9,636	0,89	9,579	4,18	-	-
1	9,262	0,47	9,385	4,26	9,650	7,25
2	9,013	0,35	9,204	4,35	8,900	13,48
3	8,876	0,29	9,036	4,43	8,880	4,50
4	8,778	0,26	8,880	4,50	8,900	8,99
5	8,683	0,24	8,735	4,58	8,750	9,14
6	8,566	0,23	8,600	4,65	8,750	9,14
7	8,457	0,22	8,474	4,72	8,570	1,17
8	8,373	0,22	8,357	4,79	8,280	2,42
9	8,269	0,21	8,248	4,85	8,220	2,19
10	8,175	0,21	8,147	4,91	8,210	1,46
11	8,084	0,21	8,053	4,97	8,000	6,00
12	7,997	0,21	7,966	5,02	7,920	1,77
13	7,907	0,21	7,885	5,07	7,910	2,28
14	7,841	0,21	7,809	5,12	7,860	3,05
15	7,780	0,21	7,739	5,17	7,640	1,57
16	7,709	0,21	7,674	5,21	7,790	1,28
17	7,641	0,21	7,614	5,25	7,590	2,64
18	7,564	0,21	7,558	5,29	7,550	1,06
19	7,509	0,21	7,506	5,33	7,490	2,67
20	7,456	0,21	7,458	5,36	7,390	1,35
21	7,419	0,21	7,413	5,40	7,520	1,60
22	7,364	0,21	7,371	5,43	7,340	1,09
23	7,316	0,22	7,333	5,45	7,250	3,31
24	7,266	0,22	7,297	5,48	7,250	4,97
25	7,227	0,22	7,263	5,51	7,270	1,38
26	7,194	0,23	7,232	5,53	7,220	1,11
27	7,163	0,23	7,203	5,55	7,070	2,83
28	7,153	0,24	7,176	5,57	7,080	2,82
29	7,123	0,25	7,151	5,59	7,050	1,42
30	7,090	0,26	7,127	5,61	7,000	3,71
31	7,049	0,27	7,105	5,63	6,920	2,60
32	7,023	0,28	7,084	5,65	6,900	8,70
33	7,008	0,30	7,064	5,66	6,670	4,50
34	6,995	0,32	7,045	5,68	6,750	11,85
35	6,966	0,34	7,027	5,69	7,030	5,12
36	6,931	0,37	7,009	5,71	6,880	2,62
37	6,940	0,40	6,992	5,72	7,100	8,45
38	6,927	0,45	6,975	5,73	6,770	8,86
39	6,947	0,49	6,959	5,75	6,950	2,88
40	6,874	0,55	6,943	5,76	-	-

Tabelle I - 5. Gemessene [148] und berechnete Luftverschiebungskoeffizienten von Toth [149] für 296 K.

J	δ_{Luft}	$U(\delta_{\text{Luft}})$	δ_{Luft}	$U(\delta_{\text{Luft}})$	δ_{Luft}	$U(\delta_{\text{Luft}})$
	Messung		Toth Berechnung		Toth Messung	
1	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	%
0	-0,419	247,66	-3,162	60	-	-
1	-0,695	73,32	-3,200	60	-1,800	111,11
2	-1,074	58,57	-3,238	60	-1,410	24,11
3	-1,412	35,34	-3,276	60	-3,470	17,29
4	-1,698	24,75	-3,314	60	-2,990	26,76
5	-1,999	22,43	-3,352	60	-3,000	53,33
6	-2,285	9,32	-3,389	60	-2,450	65,31
7	-2,464	8,79	-3,427	60	-2,150	27,91
8	-2,635	9,69	-3,465	60	-2,330	15,45
9	-2,794	8,86	-3,503	60	-3,030	15,84
10	-3,007	4,96	-3,541	60	-2,910	34,36
11	-3,091	6,86	-3,579	60	-2,700	19,26
12	-3,375	3,86	-3,616	60	-2,750	29,09
13	-3,500	5,38	-3,654	60	-3,750	21,33
14	-3,698	3,39	-3,692	60	-3,050	19,02
15	-3,958	3,80	-3,730	60	-3,380	4,14
16	-3,969	3,16	-3,767	60	-3,480	9,20
17	-4,196	3,09	-3,805	60	-3,180	18,87
18	-4,366	3,44	-3,843	60	-3,450	9,86
19	-4,408	3,13	-3,880	60	-3,900	23,08
20	-4,554	2,75	-3,918	60	-3,700	6,49
21	-4,683	4,57	-3,956	60	-3,750	16,00
22	-4,784	2,75	-3,993	60	-4,810	12,06
23	-4,856	4,55	-4,031	60	-3,550	15,21
24	-4,954	2,86	-4,069	60	-3,930	8,65
25	-4,946	3,52	-4,106	60	-4,520	28,76
26	-5,089	2,92	-4,144	60	-4,920	8,13
27	-5,198	3,52	-4,182	60	-4,650	21,51
28	-5,209	3,03	-4,219	60	-3,960	20,20
29	-5,197	3,35	-4,257	60	-4,530	4,42
30	-5,525	4,77	-4,294	60	-4,290	3,73
31	-5,244	8,68	-4,332	60	-4,540	12,78
32	-5,564	4,17	-4,369	60	-4,950	20,20
33	-5,450	5,27	-4,407	60	-5,550	6,13
34	-5,593	8,24	-4,444	60	-4,450	22,47
35	-5,606	4,68	-4,482	60	-6,920	28,90
36	-5,678	10,14	-4,519	60	-6,060	49,50
37	-5,699	6,03	-4,557	60	-5,180	34,75
38	-5,825	5,86	-4,594	60	-4,700	34,04
39	-5,729	9,18	-4,631	60	-3,620	13,81
40	-5,739	8,02	-4,669	60	-	-

Tabelle I - 6. Differenzen zwischen den referenzkorrigierten Vakuumpositionen aus Messreihe I bis III bestimmt für 296 K.

J	$\nu_{0,v}$	$U(\nu_{0,v})$	$U(\nu_{0,v})$	$\Delta(\nu_{0,v})$	$U(\Delta(\nu_{0,v}))$	$\Delta(\nu_{0,v})$	$U(\Delta(\nu_{0,v}))$	$\Delta(\nu_{0,v})$	$U(\Delta(\nu_{0,v}))$	$\Delta(\nu_{0,v})$	$U(\Delta(\nu_{0,v}))$
	Messreihe I			(M II - M I)		(M II - M I) / M I		(M III - M I)		(M III - M I) / M I	
1	cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ %	cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ %	10 ⁻⁵ %	cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁵ %	10 ⁻⁵ %
0	4418,202263	0,000468	1,06	-0,001232	0,000655	-2,79	1,48	-0,000914	0,000758	-2,07	1,72
1	4419,012647	0,000460	1,04	-0,001264	0,000648	-2,86	1,47	-0,000735	0,000673	-1,66	1,52
2	4419,809188	0,000459	1,04	-0,001270	0,000647	-2,87	1,46	-0,000681	0,000671	-1,54	1,52
3	4420,591912	0,000458	1,04	-0,001278	0,000646	-2,89	1,46	-0,000658	0,000662	-1,49	1,50
4	4421,360774	0,000458	1,04	-0,001265	0,000646	-2,86	1,46	-0,000595	0,000657	-1,35	1,49
5	4422,115813	0,000458	1,04	-0,001274	0,000646	-2,88	1,46	-0,000590	0,000657	-1,33	1,49
6	4422,857008	0,000458	1,04	-0,001280	0,000646	-2,89	1,46	-0,000535	0,000650	-1,21	1,47
7	4423,584338	0,000458	1,03	-0,001281	0,000646	-2,89	1,46	-0,000489	0,000650	-1,11	1,47
8	4424,297830	0,000458	1,03	-0,001296	0,000646	-2,93	1,46	-0,000510	0,000650	-1,15	1,47
9	4424,997431	0,000458	1,03	-0,001281	0,000646	-2,90	1,46	-0,000490	0,000650	-1,11	1,47
10	4425,683206	0,000458	1,03	-0,001294	0,000646	-2,92	1,46	-0,000452	0,000648	-1,02	1,46
11	4426,355096	0,000458	1,03	-0,001295	0,000646	-2,93	1,46	-0,000495	0,000649	-1,12	1,47
12	4427,013117	0,000458	1,03	-0,001303	0,000646	-2,94	1,46	-0,000430	0,000648	-0,97	1,46
13	4427,657276	0,000458	1,03	-0,001311	0,000646	-2,96	1,46	-0,000435	0,000649	-0,98	1,46
14	4428,287535	0,000458	1,03	-0,001303	0,000646	-2,94	1,46	-0,000426	0,000648	-0,96	1,46
15	4428,903930	0,000458	1,03	-0,001308	0,000646	-2,95	1,46	-0,000366	0,000648	-0,83	1,46
16	4429,506445	0,000458	1,03	-0,001315	0,000646	-2,97	1,46	-0,000418	0,000648	-0,94	1,46
17	4430,095050	0,000458	1,03	-0,001312	0,000647	-2,96	1,46	-0,000379	0,000648	-0,86	1,46
18	4430,669782	0,000458	1,03	-0,001324	0,000647	-2,99	1,46	-0,000372	0,000648	-0,84	1,46
19	4431,230606	0,000458	1,03	-0,001327	0,000647	-2,99	1,46	-0,000377	0,000648	-0,85	1,46
20	4431,777532	0,000458	1,03	-0,001326	0,000647	-2,99	1,46	-0,000385	0,000648	-0,87	1,46
21	4432,310549	0,000458	1,03	-0,001321	0,000647	-2,98	1,46	-0,000369	0,000649	-0,83	1,47
22	4432,829674	0,000458	1,03	-0,001346	0,000647	-3,04	1,46	-0,000362	0,000648	-0,82	1,46
23	4433,334864	0,000458	1,03	-0,001329	0,000647	-3,00	1,46	-0,000355	0,000650	-0,80	1,47
24	4433,826154	0,000459	1,03	-0,001336	0,000647	-3,01	1,46	-0,000346	0,000649	-0,78	1,46
25	4434,303537	0,000458	1,03	-0,001354	0,000647	-3,05	1,46	-0,000365	0,000649	-0,82	1,46
26	4434,766971	0,000458	1,03	-0,001342	0,000647	-3,03	1,46	-0,000369	0,000649	-0,83	1,46
27	4435,216494	0,000459	1,03	-0,001343	0,000647	-3,03	1,46	-0,000317	0,000650	-0,71	1,46
28	4435,652084	0,000459	1,03	-0,001334	0,000647	-3,01	1,46	-0,000336	0,000649	-0,76	1,46
29	4436,073754	0,000459	1,03	-0,001347	0,000647	-3,04	1,46	-0,000351	0,000650	-0,79	1,47
30	4436,481462	0,000459	1,03	-0,001330	0,000647	-3,00	1,46	-0,000276	0,000652	-0,62	1,47
31	4436,875268	0,000459	1,03	-0,001354	0,000647	-3,05	1,46	-0,000387	0,000659	-0,87	1,48
32	4437,255110	0,000459	1,03	-0,001352	0,000647	-3,05	1,46	-0,000325	0,000652	-0,73	1,47
33	4437,620991	0,000459	1,03	-0,001341	0,000647	-3,02	1,46	-0,000330	0,000654	-0,74	1,47
34	4437,972961	0,000460	1,04	-0,001347	0,000648	-3,04	1,46	-0,000266	0,000661	-0,60	1,49
35	4438,310959	0,000459	1,03	-0,001363	0,000648	-3,07	1,46	-0,000309	0,000654	-0,70	1,47
36	4438,634987	0,000459	1,03	-0,001341	0,000648	-3,02	1,46	-0,000295	0,000668	-0,66	1,50
37	4438,945089	0,000460	1,04	-0,001349	0,000648	-3,04	1,46	-0,000311	0,000659	-0,70	1,48
38	4439,241208	0,000460	1,04	-0,001357	0,000648	-3,06	1,46	-0,000301	0,000660	-0,68	1,49
39	4439,523386	0,000461	1,04	-0,001343	0,000649	-3,02	1,46	-0,000379	0,000670	-0,85	1,51
40	4439,791599	0,000461	1,04	-0,001382	0,000649	-3,11	1,46	-0,000312	0,000669	-0,70	1,51

Tabelle I - 7. Nicht referenzkorrigierte Vakuumpositionen aus Messreihe I bis III bestimmt für 296 K.

J	$\nu_{0,v}$	$U(\nu_{0,v})$	$U(\nu_{0,v})$	$\nu_{0,v}$	$U(\nu_{0,v})$	$U(\nu_{0,v})$	$\nu_{0,v}$	$U(\nu_{0,v})$	$U(\nu_{0,v})$
	Messreihe I vor Referenzkorrektur			Messreihe II vor Referenzkorrektur			Messreihe III vor Referenzkorrektur		
1	cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁷ %	cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁷ %	cm ⁻¹	cm ⁻¹	10 ⁻⁷ %
0	4418,203419	0,000089	20	4418,202187	0,000039	9	4418,202505	0,000375	85
1	4419,013803	0,000043	10	4419,012539	0,000021	5	4419,013068	0,000177	40
2	4419,810344	0,000028	6	4419,809074	0,000015	3	4419,809663	0,000121	27
3	4420,593069	0,000021	5	4420,591791	0,000012	3	4420,592411	0,000094	21
4	4421,361931	0,000017	4	4421,360666	0,000010	2	4421,361336	0,000078	18
5	4422,116970	0,000014	3	4422,115696	0,000009	2	4422,116380	0,000067	15
6	4422,858166	0,000012	3	4422,856886	0,000008	2	4422,857631	0,000061	14
7	4423,585496	0,000011	2	4423,584215	0,000008	2	4423,585007	0,000055	12
8	4424,298988	0,000010	2	4424,297692	0,000007	2	4424,298478	0,000051	12
9	4424,998589	0,000009	2	4424,997308	0,000007	2	4424,998099	0,000049	11
10	4425,684365	0,000009	2	4425,683071	0,000007	2	4425,683913	0,000047	11
11	4426,356255	0,000008	2	4426,354960	0,000007	2	4426,355760	0,000045	10
12	4427,014276	0,000008	2	4427,012973	0,000007	2	4427,013846	0,000044	10
13	4427,658435	0,000008	2	4427,657124	0,000007	1	4427,658000	0,000043	10
14	4428,288695	0,000008	2	4428,287392	0,000007	1	4428,288269	0,000042	10
15	4428,905090	0,000008	2	4428,903782	0,000007	1	4428,904724	0,000042	9
16	4429,507605	0,000008	2	4429,506290	0,000007	1	4429,507187	0,000042	9
17	4430,096210	0,000008	2	4430,094898	0,000007	1	4430,095831	0,000042	10
18	4430,670943	0,000008	2	4430,669619	0,000007	2	4430,670571	0,000043	10
19	4431,231767	0,000008	2	4431,230440	0,000007	2	4431,231390	0,000042	10
20	4431,778693	0,000008	2	4431,777367	0,000007	2	4431,778308	0,000043	10
21	4432,311710	0,000008	2	4432,310389	0,000007	2	4432,311341	0,000043	10
22	4432,830835	0,000008	2	4432,829489	0,000007	2	4432,830473	0,000045	10
23	4433,336026	0,000009	2	4433,334697	0,000007	2	4433,335671	0,000046	10
24	4433,827316	0,000009	2	4433,825980	0,000008	2	4433,826970	0,000049	11
25	4434,304699	0,000010	2	4434,303345	0,000008	2	4434,304334	0,000049	11
26	4434,768133	0,000010	2	4434,766791	0,000008	2	4434,767764	0,000051	11
27	4435,217656	0,000011	2	4435,216313	0,000009	2	4435,217339	0,000053	12
28	4435,653246	0,000012	3	4435,651912	0,000009	2	4435,652910	0,000056	13
29	4436,074917	0,000013	3	4436,073570	0,000010	2	4436,074566	0,000060	14
30	4436,482625	0,000014	3	4436,481295	0,000010	2	4436,482349	0,000062	14
31	4436,876431	0,000015	3	4436,875077	0,000011	3	4436,876044	0,000067	15
32	4437,256273	0,000016	4	4437,254921	0,000012	3	4437,255948	0,000071	16
33	4437,622154	0,000018	4	4437,620813	0,000013	3	4437,621824	0,000076	17
34	4437,974124	0,000020	4	4437,972777	0,000014	3	4437,973858	0,000086	19
35	4438,312123	0,000022	5	4438,310760	0,000016	4	4438,311814	0,000092	21
36	4438,636151	0,000024	6	4438,634810	0,000017	4	4438,635856	0,000100	22
37	4438,946253	0,000027	6	4438,944904	0,000019	4	4438,945942	0,000112	25
38	4439,242372	0,000031	7	4439,241015	0,000022	5	4439,242071	0,000123	28
39	4439,524550	0,000035	8	4439,523207	0,000024	5	4439,524171	0,000140	32
40	4439,792763	0,000040	9	4439,791381	0,000027	6	4439,792451	0,000156	35

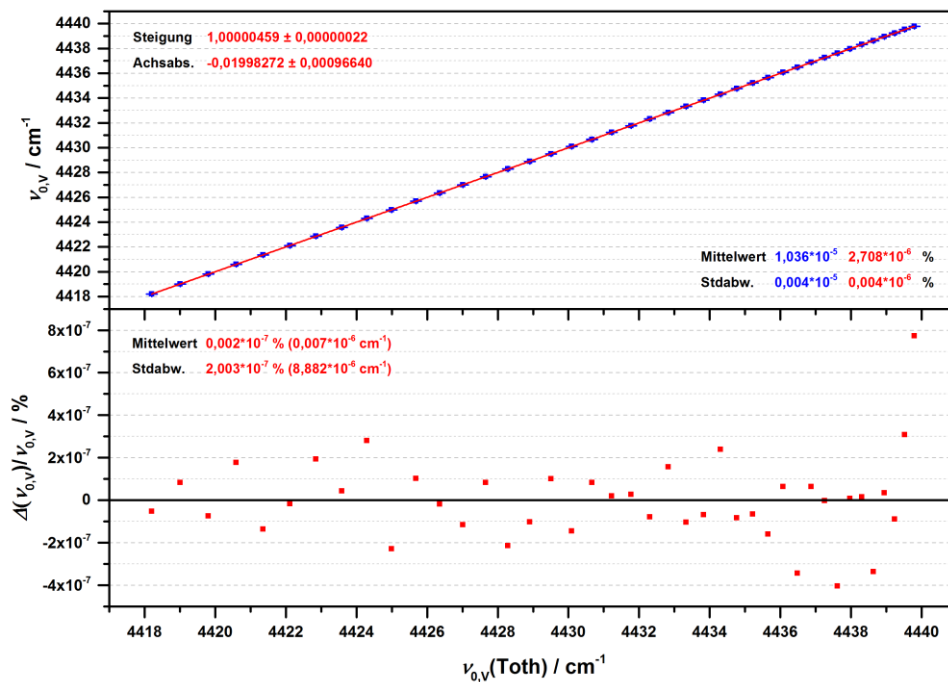


Abbildung I - 1. Lineare Regression der referenzkorrigierten Vakuumpositionen aus Messreihe I in Abhängigkeit der Vakuumpositionen von Toth [149].

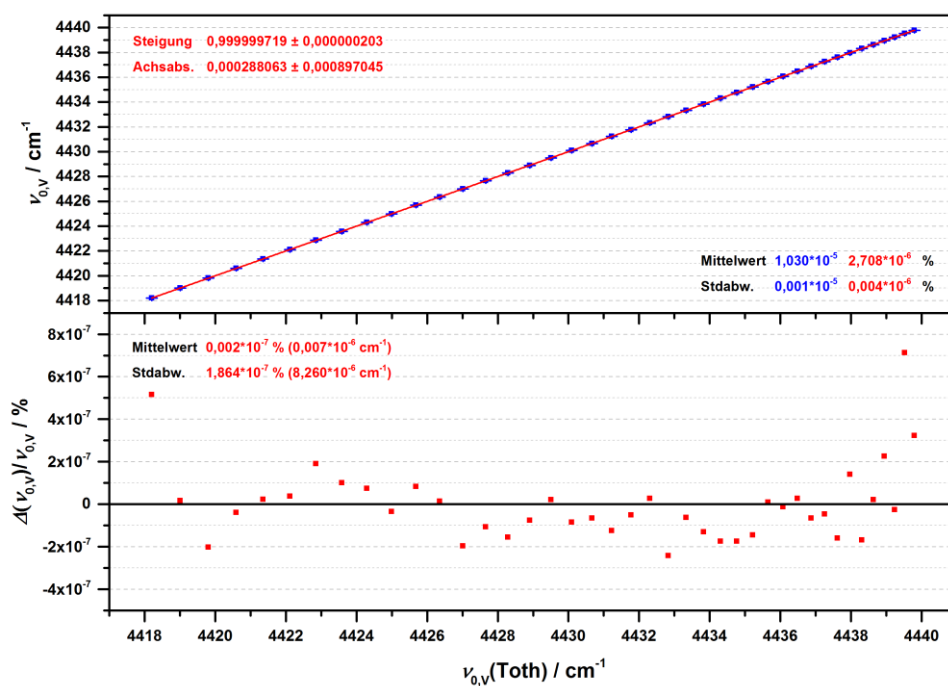


Abbildung I - 2. Lineare Regression der referenzkorrigierten Vakuumpositionen aus Messreihe II in Abhängigkeit der Vakuumpositionen von Toth [149].

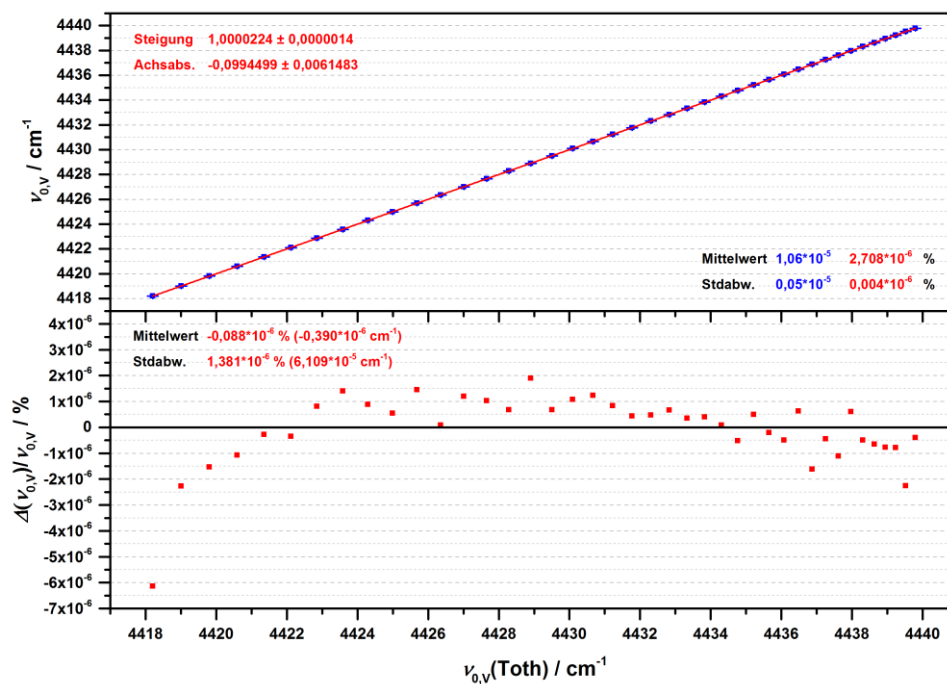


Abbildung I - 3. Lineare Regression der referenzkorrigierten Vakuumpositionen aus Messreihe III in Abhängigkeit der Vakuumpositionen von Toth [149].

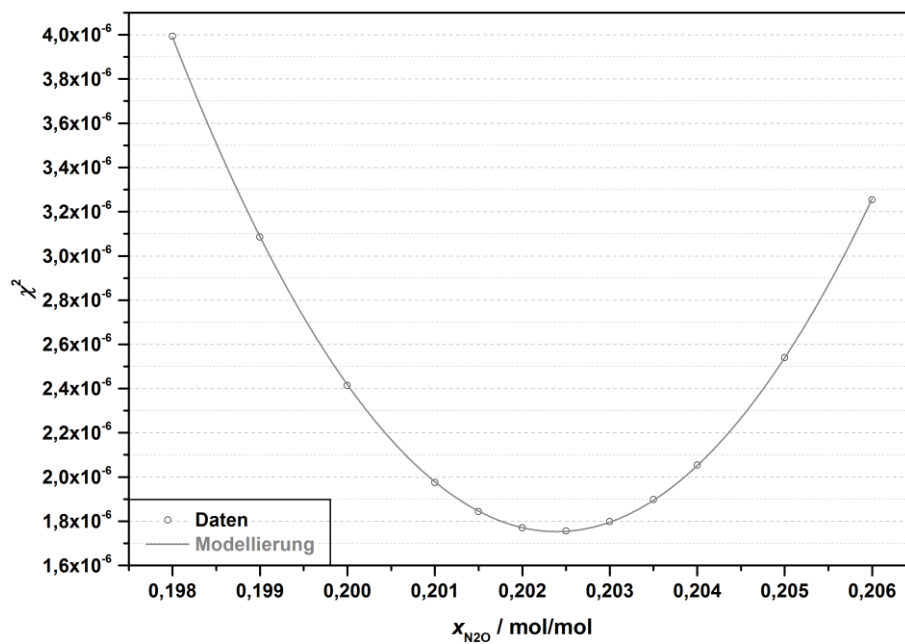
J. Bestimmung des Stoffmengenanteils für Messreihe III

Abbildung J - 1. Modellierung der Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum für 204 hPa in Abhängigkeit vom N_2O -Stoffmengenanteil.

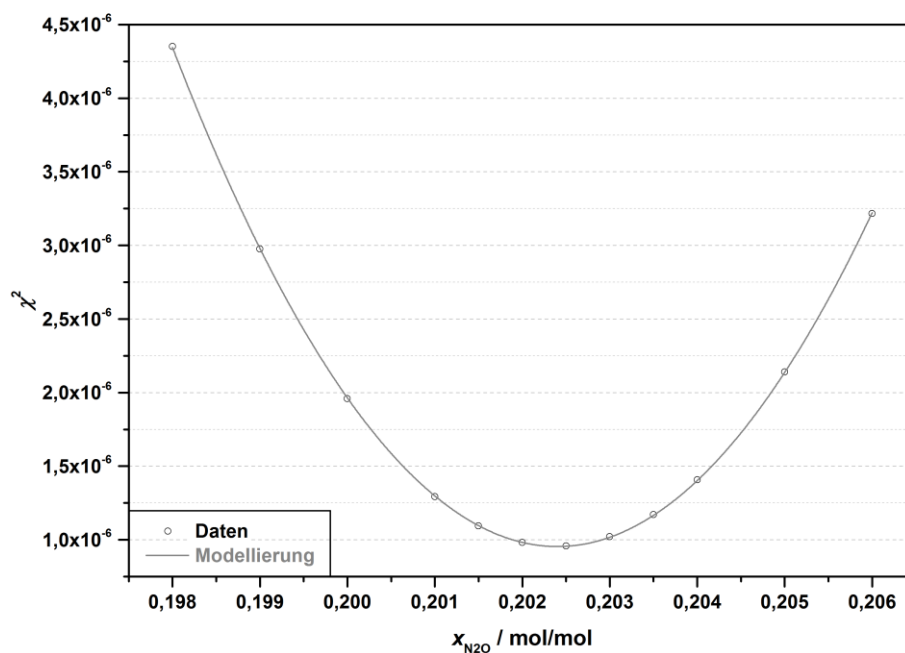


Abbildung J - 2. Modellierung der Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum für 306 hPa in Abhängigkeit vom N_2O -Stoffmengenanteil.

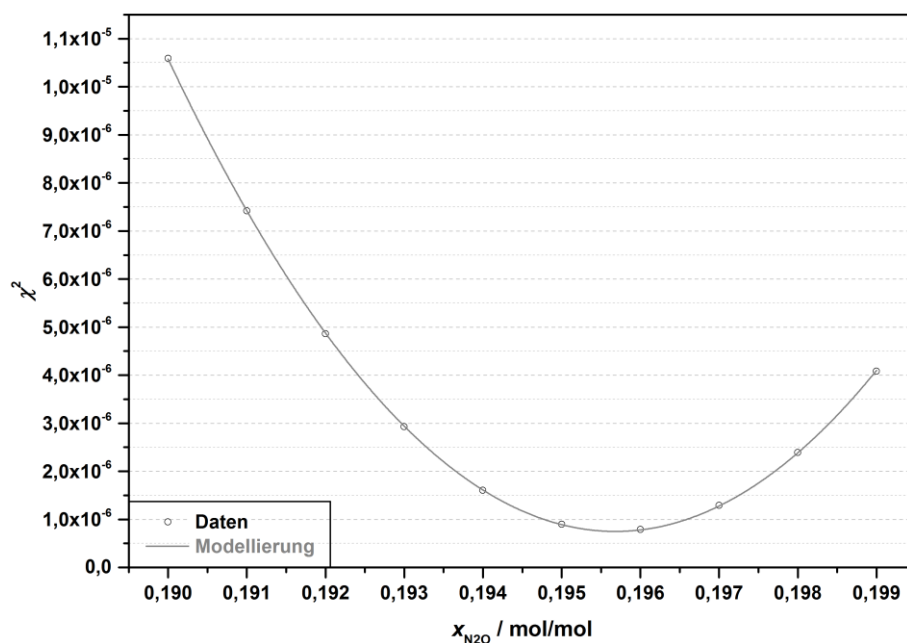


Abbildung J - 3. Modellierung der Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum für 506 hPa in Abhängigkeit vom N_2O -Stoffmengenanteil.

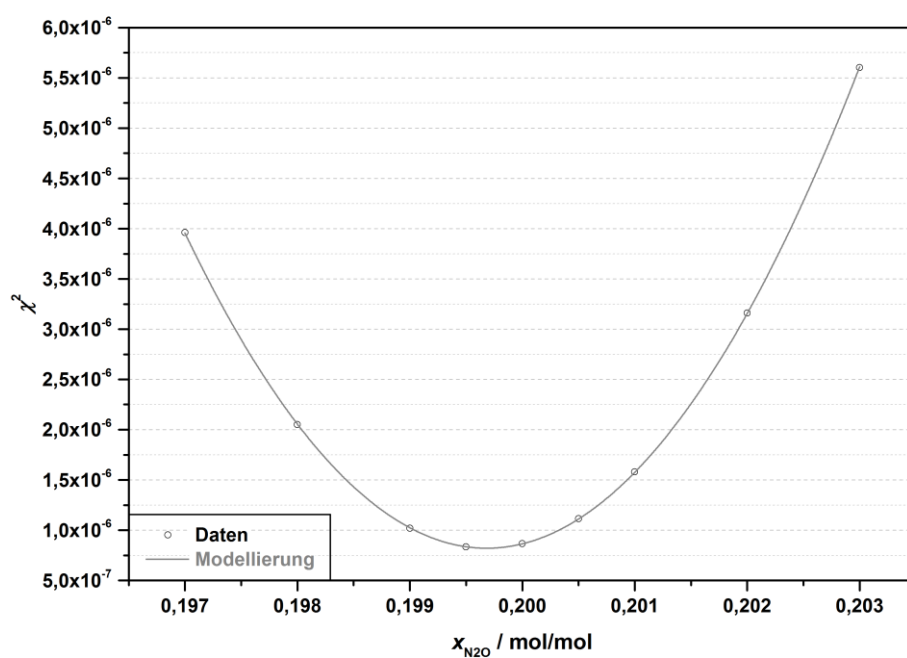


Abbildung J - 4. Modellierung der Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum für 723 hPa in Abhängigkeit vom N_2O -Stoffmengenanteil.

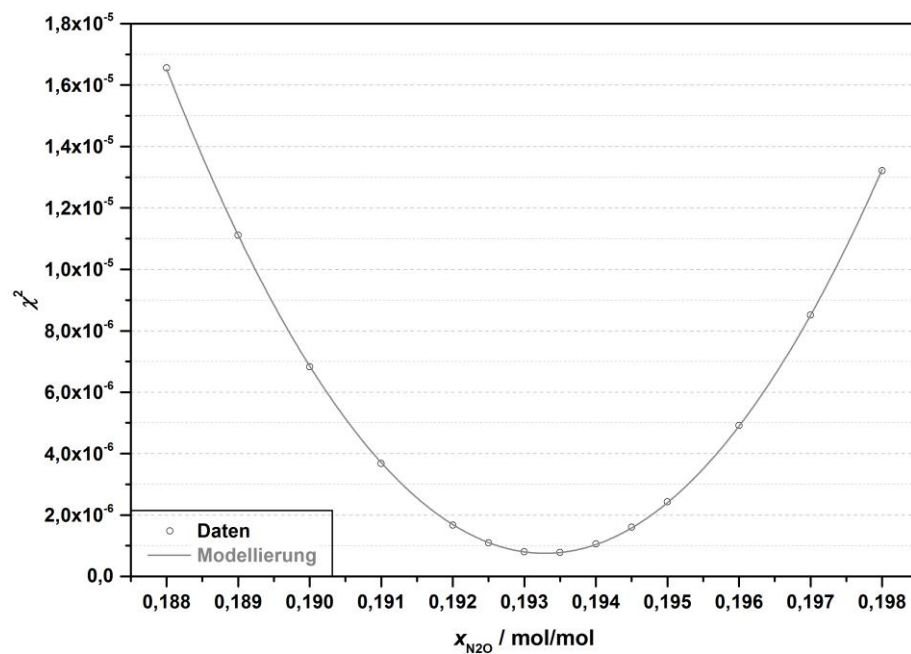


Abbildung J - 5. Modellierung der Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum für 903 hPa in Abhängigkeit vom N_2O -Stoffmengenanteil.

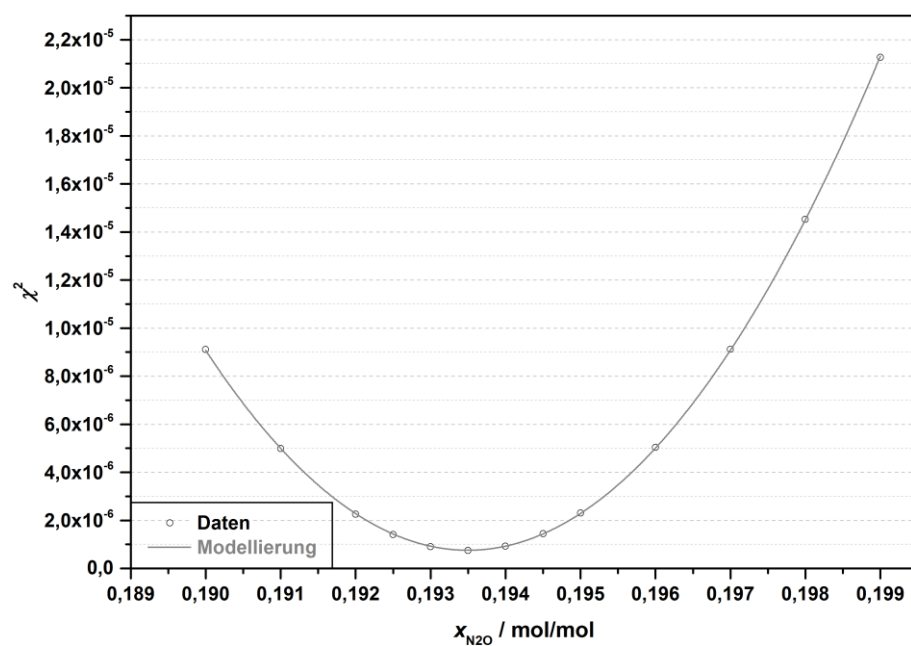


Abbildung J - 6. Modellierung der Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum für 1105 hPa in Abhängigkeit vom N_2O -Stoffmengenanteil.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1. Linienstärken von N_2O für 296 K im Spektralbereich von $500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$. Quelle: HITRAN [143].	13
Abbildung 2-2. Vergleich von gängigen Linienmodellen. Die Linienfläche wurde bei allen Profilen auf eins normiert. Beim Voigt-Profil beträgt das Verhältnis von Lorentz- zu Doppler-Breite $1/1$.	22
Abbildung 2-3. Vereinfachte Darstellung des optischen Strahlengangs in einem Michelson-Interferometer.	26
Abbildung 2-4. Sinc-Funktion für die in der vorliegenden Studie verwendete maximale optische Weglängendifferenz von 450 cm^{-1} .	28
Abbildung 3-1. Experimenteller Versuchsaufbau um das Bruker IFS 125HR FTIR-Spektrometer. Stand: Februar 2014. Quelle: Bildstelle, PTB.	33
Abbildung 3-2. Experimenteller Aufbau um das Bruker IFS 125HR FTIR-Spektrometer. Stand: Februar 2014. Quelle: Bildstelle, PTB.	33
Abbildung 3-3. Für den Einsatz im Vakuum des IFS 125HR konstruierte Singlepass-Zelle. Stand: April 2014. Quelle: Jens Brunzendorf, PTB.	35
Abbildung 3-4. Singlepass-Zelle eingebaut in die Probenkammer des IFS 125HR. Stand: Oktober 2013.	36
Abbildung 3-5. Vakuumisolierte Temperierflüssigkeitsdurchführung. Stand: Juni 2013.	37
Abbildung 3-6. Experimenteller Aufbau bei FTIR-Messungen mit der kommerziellen White-Zelle von Bruker. Stand: Mai 2014. Quelle: Jens Brunzendorf, PTB.	39
Abbildung 3-7. Aufbau der Drucksensoren bei FTIR-Messungen mit der Kupferzelle. Stand: Februar 2014. Quelle: PTB-Bildstelle.	43
Abbildung 3-8. Vergleich der milliK-Temperaturmessketten im November 2013. Quelle: Jens Brunzendorf, PTB.	47
Abbildung 3-9. Konstruiertes Gashandling-System. Stand: Februar 2014. Quelle: PTB-Bildstelle.	49
Abbildung 4-1. Simulationsspektren von reinem N_2O für Drücke von $0,001\text{--}1,2\text{ atm}$ bei 296 K und einer Zelllänge von $0,21\text{ m}$.	51
Abbildung 4-2. Modellierung der Fit-Unsicherheit von Lorentz-Breiten in Abhängigkeit vom Absorbanzmaximum der Linien.	55

Abbildung 4-3. Unsicherheit von resultierenden Luftverbreiterungskoeffizienten in Abhängigkeit vom N ₂ O-Stoffmengenanteil im N ₂ O-Luft-Gemisch für einen Gesamtdruck von 100 hPa.....	56
Abbildung 4-4. Unsicherheit von resultierenden Luftverbreiterungskoeffizienten in Abhängigkeit vom N ₂ O-Stoffmengenanteil im N ₂ O-Luft-Gemisch für einen Gesamtdruck von 1000 hPa.....	56
Abbildung 4-5. Strategie zur Generierung eines Satzes von Voigt-Linienparametern für den R-Zweig der TCCON-Bande für die Referenztemperatur von 296 K. Die einzelnen Schritte sind mit unterschiedlichen Mustern hinterlegt. Zur Definition der einzelnen Größen siehe Text.	58
Abbildung 4-6. Durchmischungsvorgang des N ₂ O-Luft-Gemisches: Zunahme der am Detektor registrierten Intensität mit der Dauer der FTIR-Messung.	62
Abbildung 5-1. Ermittlung des rückgeführten Probendrucks und seiner Messunsicherheit ausgehend von der Kalibrierung der Druckmesskette. Die einzelnen Schritte sind mit unterschiedlichen Linienmustern hinterlegt. Zur Definition der einzelnen Größen siehe Text.	63
Abbildung 5-2. Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 bis Januar 2015 [250–252].....	65
Abbildung 5-3. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 [250].....	68
Abbildung 5-4. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Februar 2014 [251].....	68
Abbildung 5-5. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2015 [252].....	69
Abbildung 5-6. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 [250].....	70
Abbildung 5-7. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Februar 2014 [251].....	70
Abbildung 5-8. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2015 [252].....	71
Abbildung 5-9. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom Juli 2013 [253].	75
Abbildung 5-10. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom September 2014 [254].	76
Abbildung 5-11. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten des 1-Torr-Sensors vom Juli 2013 [253].	77

Abbildung 5-12. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten des 1-Torr-Sensors vom September 2014 [254].	77
Abbildung 5-13. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1019 hPa. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt. .	83
Abbildung 5-14. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit der nominellen Zelllänge von 3 m. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.	85
Abbildung 5-15. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1296 hPa. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt. .	87
Abbildung 5-16. Druckverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 506 hPa. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.	87
Abbildung 5-17. Lineare Modellierung der zeitlichen Druckänderung während des selektierten Messabschnitts der jeweiligen FTIR-Messungen aus Messreihe I.	91
Abbildung 5-18. Lineare Modellierung der zeitlichen Druckänderung während des selektierten Messabschnitts der jeweiligen Zusatzmessungen zu Messreihe III.	94
Abbildung 5-19. Ermittlung der rückgeführten bzw. korrigierten Proben temperatur und ihrer Messunsicherheit ausgehend von der Kalibrierung bzw. der Vergleichsmessung der Temperaturmesskette. Die einzelnen Schritte sind mit unterschiedlichen Linienmustern hinterlegt. Zur Definition der einzelnen Größen siehe Text.	97
Abbildung 5-20. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Gassensors (milliK-Messkette) vom August 2013.	100
Abbildung 5-21. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 3 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].	102
Abbildung 5-22. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 5 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].	102
Abbildung 5-23. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 2 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].	104
Abbildung 5-24. Vergleichsdaten der Zellsensoren 1-3 und 5-6 (milliK-Messkette) vom November 2013.	105
Abbildung 5-25. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Zellsensors 2 (milliK-Messkette) vom November 2013.	106
Abbildung 5-26. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Zellsensors 5 (milliK-Messkette) vom November 2013.	106

Abbildung 5-27. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Zellsensors 6 (milliK-Messkette) vom November 2013.	107
Abbildung 5-28. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1019 hPa. Der für die weitere Datenanalyse selektierte Messabschnitt ist in schwarz dargestellt.	110
Abbildung 5-29. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit der nominellen Zellenlänge von 3 m. Die selektierten Bereiche sind durch den grauen Rahmen angedeutet.	112
Abbildung 5-30. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 1296 hPa. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.	114
Abbildung 5-31. Temperaturverlauf während der FTIR-Messung mit dem nominellen Druck von 506 hPa. Die selektierten Bereiche sind durch den gestrichelten Rahmen angedeutet.	114
Abbildung 5-32. Hintergrundspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zellenlänge von 3 m im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1}	117
Abbildung 5-33. N_2O -Probenspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zellenlänge von 3 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1}	117
Abbildung 5-34. N_2O -Transmissionsspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zellenlänge von 3 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1}	118
Abbildung 5-35. N_2O -Absorbanzspektrum aus Messreihe II aufgenommen bei der nominellen Zellenlänge von 3 m und dem nominellen Druck von 1 hPa im Spektralbereich von 4300 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1}	118
Abbildung 6-1. Überblick zur Fityk-Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 112 hPa, 408 hPa und 1019 hPa. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.	122
Abbildung 6-2. Detaillierter Blick auf die Fityk-Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich der Übergänge R24 bis R26. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 112 hPa, 408 hPa und 1019 hPa. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.	124
Abbildung 6-3. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Lorentz-Breiten aus den Fityk-Fits zu Messreihe I über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probendruck.	127
Abbildung 6-4. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-	

Breite und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Probendruck. Unteres Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung. 129

Abbildung 6-5. Mit der LINEFIT-Software [238,293] bestimmte Instrumentenfunktion des IFS 125 HR 131

Abbildung 6-6. Vergleich der für 296 K bestimmten Eigenverbreiterungskoeffizienten mit den Literaturdaten von Toth [147]. Oberes Panel: Eigenverbreiterungskoeffizienten und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten..... 134

Abbildung 6-7. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Linienpositionen aus den Fityk-Fits zu Messreihe I über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probendruck. 139

Abbildung 6-8. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Eigenverschiebungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Probendruck. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unteres Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen in Bezug auf vakuumpositionskorrigierte Linienpositionen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung. 140

Abbildung 6-9. Vergleich der für 296 K bestimmten Eigenverschiebungskoeffizienten mit den Literaturdaten von Toth [147]. Oberes Panel: Eigenverschiebungskoeffizienten und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten..... 143

Abbildung 6-10. Überblick zur Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe II im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 3 m, 6 m und 9 m Zelllänge. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren. 146

Abbildung 6-11. Detaillierter Blick auf die Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich der Übergänge R24 bis R26. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 3 m, 6 m und 9 m Zelllänge. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren..... 148

Abbildung 6-12. Modellierung der Differenz zwischen modelliertem Absorbanzmaximum der Übergänge A_M und dem zu erwartenden Absorbanzmaximum $A_{M,E}$ in Abhängigkeit von $A_{M,E}$ für Messungen mit der Zelllänge von 6 m und 9 m. 149

Abbildung 6-13. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Linienflächen aus den Fits zu Messreihe I über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probendruck.....	150
Abbildung 6-14. Überblick zur LISA-PTB-Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich des R-Zweigs. Dargestellt sind die Fit-Residuen aller gefitteten Spektren in Abhängigkeit von der Wellenzahl.....	151
Abbildung 6-15. Detaillierter Blick auf die LISA-PTB-Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich der Übergänge R24 bis R26. Dargestellt sind die Fit-Residuen aller gefitteten Spektren in Abhängigkeit von der Wellenzahl.....	152
Abbildung 6-16. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Linienflächen aus den LISA-PTB-Fits zu Messreihe I über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probendruck.	153
Abbildung 6-17. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Linienstärken der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienfläche und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit von der realen Flächendichte. Unteres Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung.....	158
Abbildung 6-18. Vergleich der anhand von Messreihe II für 296 K bestimmten Linienstärken untereinander. Oberes Panel: Linienstärken in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten.....	160
Abbildung 6-19. Vergleich der anhand von Messreihe I und II für 296 K bestimmten Linienstärken. Oberes Panel: Linienstärken in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten. Die Abkürzung „e.F.“ steht für „erweitertes Fit-Fenster“.....	162
Abbildung 6-20. Vergleich der für 296 K bestimmten Linienstärken mit den Messungen [150] und Berechnungen von Toth [149] sowie Messungen von Daumont et al. [304]. Oberes Panel: Linienstärken in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise).	167
Abbildung 6-21. Modellierung der Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenem und synthetischem Spektrum für 1296 hPa in Abhängigkeit vom N ₂ O-Stoffmengenanteil.	172
Abbildung 6-22. Überblick zur Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe I im Spektralbereich des R-Zweigs. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 306 hPa, 723 hPa und 1296 hPa. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.....	173

Abbildung 6-23. Detaillierter Blick auf die Modellierung der FTIR-Spektren aus Messreihe III im Spektralbereich der Übergänge R24 bis R26. Oberes Panel: Gemessene Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenzahl bei 306 hPa, 723 hPa und 1296 hPa. Untere Panels: Fit-Residuen aller gefitteten Spektren.....	175
Abbildung 6-24. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Lorentz-Breiten aus den Fits zu Messreihe III über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probedruck.	176
Abbildung 6-25. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Lorentz-Breite seitens der Luftverbreiterung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom Partialdruck der Luft. Unteres Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung.....	177
Abbildung 6-26. Vergleich der für 296 K bestimmten Luftverbreiterungskoeffizienten mit den Messungen und dem Interpolationsmodell von Toth [148]. Oberes Panel: Luftverbreiterungskoeffizienten und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise) in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise).	180
Abbildung 6-27. Mittelwert der erweiterten relativen Unsicherheit der angepassten Linienpositionen aus den Fits zu Messreihe III über die Übergänge R0 bis R40 und dazugehörige Standardabweichung in Abhängigkeit vom Probedruck.	182
Abbildung 6-28. Generalisierte lineare Regression zur Bestimmung der Luftverschiebungskoeffizienten der Übergänge R0 bis R40 für 296 K. Oberes Panel: Linienposition seitens der Luftverschiebung und dazugehörige erweiterte Unsicherheit in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Partialdruck der Luft. Zwecks einer besseren Darstellung wurden die Linienpositionen um die Vakuumposition korrigiert. Unteres Panel: Mittelwert der relativen GLR-Residuen in Bezug auf vakuumpositionkorrigierte Linienpositionen einschließlich der dazugehörigen Standardabweichung.....	184
Abbildung 6-29. Vergleich der für 296 K bestimmten Luftverschiebungskoeffizienten mit den Messungen [148] und dem empirischen Modell von Toth [149]. Oberes Panel: Luftverschiebungskoeffizienten und die dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise) in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl. Unteres Panel: Differenzen zwischen den Literaturwerten und dieser Studie einschließlich der dazugehörigen erweiterten Unsicherheiten (auszugsweise).	187

Abbildung 6-30. Vergleich der referenzkorrigierten Vakuumpositionen aus Messreihe I bis III mit den Literaturwerten von Toth [149] und von Pollock et al. [151].....	194
Abbildung 6-31. Vergleich direkt gemessener Linienpositionen aus Messreihe I und II in Abhängigkeit vom temperaturgewichteten Druck.....	195

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1. Verwendete Konfiguration des Bruker IFS 125HR FTIR-Spektrometers.	34
Tabelle 3-2. Metrologisch rückgeführte optische Längen der White-Zelle [236]. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.	40
Tabelle 3-3. Herstellerspezifikationen der verwendeten MKS Baratron Drucksensoren.	42
Tabelle 3-4. Überblick über relevante Kalibrierungen [250–254] der verwendeten Druckmessketten.	44
Tabelle 3-5. Nummerierung der Zellsensoren und ihre Position in der Zellwand der Kupferzelle.	46
Tabelle 3-6. Überblick über relevante Kalibrierungen [262] bzw. Vergleiche der verwendeten Temperaturmessketten.	47
Tabelle 4-1. Offset-Werte der verwendeten Druckmessketten zu Messreihe I bis III.	59
Tabelle 4-2. Zusammenfassung der Messreihen I-III. Die Hintergrundmessungen sind mit „H“ abgekürzt. Dahinter ist die nominelle Zelllänge angegeben, falls dieses zur weiteren Unterscheidung notwendig ist.	61
Tabelle 5-1. Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 bis Januar 2015 [250–252].	64
Tabelle 5-2. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 bis Januar 2015 [250–252].	67
Tabelle 5-3. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten der 1000-Torr-Messkette vom Januar 2013 bis Januar 2015 [250–252].	69
Tabelle 5-4. Polynomielle Modellierung der dynamischen Viskosität [276] von Stickstoff in Abhängigkeit der Temperatur T_M	73
Tabelle 5-5. Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom Juli 2013 [253].	74
Tabelle 5-6. Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom September 2014 [254].	74
Tabelle 5-7. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der 1-Torr-Messkette vom Juli 2013 und September 2014 [253,254].	75
Tabelle 5-8. Polynomielle Modellierung der Standardmessunsicherheit des Anzeigewertes aus den Kalibrierdaten des 1-Torr-Sensors vom Juli 2013 bis September 2014 [253,254].	76
Tabelle 5-9. Polynomielle Modellierung der dynamischen Viskosität [277] von Distickstoffmonoxid in Abhängigkeit der Temperatur T_M	79

Tabelle 5-10. Raumtemperatur während der FTIR-Messungen aus Messreihe I bis III.....	80
Tabelle 5-11. Probendrücke und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe I. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.....	84
Tabelle 5-12. Probendrücke und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe II. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.....	86
Tabelle 5-13. Probendrücke und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe III. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.....	88
Tabelle 5-14. Zeiliche Druckänderungen während der FTIR-Messungen aus Messreihe I.	89
Tabelle 5-15. Bestimmung des Stoffmengenanteils von N_2O für die FTIR-Messungen aus Messreihe I.....	92
Tabelle 5-16. Bestimmung des Stoffmengenanteils von N_2O für die FTIR-Messungen aus Messreihe II.	93
Tabelle 5-17. Zeiliche Druckänderungen während der Zusatzmessungen zu Messreihe III.	94
Tabelle 5-18. Bestimmung des Partialdrucks der eingeströmten Raumlufte für die FTIR-Messungen aus Messreihe III.	95
Tabelle 5-19. Bestimmung des Stoffmengenanteils von N_2O für die FTIR-Messungen aus Messreihe III.....	96
Tabelle 5-20. Vergleichsdaten des Gassensors (milliK-Messkette) vom August 2013.....	98
Tabelle 5-21. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten des Gassensors (milliK-Messkette) vom August 2013.....	99
Tabelle 5-22. Kalibrierdaten der White-Zellen-Sensoren 3 und 5 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].	101
Tabelle 5-23. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten der White-Zellen-Sensoren 3 und 5 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].	101
Tabelle 5-24. Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 2 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].	103
Tabelle 5-25. Polynomielle Modellierung der Korrektur aus den Kalibrierdaten des White-Zellen-Sensors 2 (TTI-22-Messkette) vom Juni 2013 [262].	103

Tabelle 5-26. Vergleichsdaten der Zellsensoren 1-3 und 5-6 (milliK-Messkette) vom November 2013.....	105
Tabelle 5-27. Lineare Modellierung der Korrektur aus den Vergleichsdaten der Zellsensoren 1-3 und 5-6 (milliK-Messkette) vom November 2013.	105
Tabelle 5-28. Proben Temperaturen und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe I. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.....	111
Tabelle 5-29. Proben Temperaturen und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe II. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.....	113
Tabelle 5-30. Proben Temperaturen und ihre erweiterten Unsicherheiten einschließlich deren Einzelbeiträge für FTIR-Messungen aus Messreihe III. Die Unsicherheit ist für den Erweiterungsfaktor $k = 2$ angegeben.....	115
Tabelle 5-31. Überblick über die Anzahl der analysierten Intensitätsspektren aus Messreihe I bis III. Die Hintergrundmessungen sind mit „H“ abgekürzt. Falls es zur weiteren Unterscheidung notwendig ist, ist hinter der Abkürzung die dazugehörige nominelle Zelllänge angegeben.....	119
Tabelle 6-1. Vergleich der für 296 K bestimmten Eigenverbreiterungskoeffizienten mit den Literaturdaten von Toth [147].	133
Tabelle 6-2. Vergleich der für 296 K bestimmten Eigenverschiebungskoeffizienten mit den Literaturdaten von Toth [147].	142
Tabelle 6-3. Berechnete Kompressionsfaktoren für Probedrücke aus Messreihe I und II.	154
Tabelle 6-4. Vergleich der realen mit der idealen Flächendichte der N ₂ O-Moleküle	157
Tabelle 6-5. Vergleich der anhand von Messreihe II für 296 K bestimmten Linienstärken untereinander.....	159
Tabelle 6-6. Vergleich der anhand von Messreihe I und II für 296 K bestimmten Linienstärken.	161
Tabelle 6-7. Vergleich der für 296 K bestimmten Linienstärken mit den Messungen [150] und Berechnungen von Toth [149] sowie Messungen von Daumont et al. [304].	166
Tabelle 6-8. Vergleich der Stoffmengenanteile aus dem Pseudo-Konzentrations-Fit mit der Bestimmung aus dem barometrischen Ansatz.....	172
Tabelle 6-9. Vergleich der für 296 K bestimmten Luftverbreiterungskoeffizienten mit den Messungen und dem Interpolationsmodell von Toth [148].	179
Tabelle 6-10. Vergleich der für 296 K bestimmten Luftverschiebungskoeffizienten mit den Messungen [148] und dem empirischen Modell von Toth [149].	186

Tabelle 6-11. Referenzkorrigierte Vakuumpositionen aus Messreihe I bis III bestimmt für 296 K.	191
Tabelle 6-12. Vergleich der referenzkorrigierten Vakuumpositionen aus Messreihe I bis III mit den Literaturwerten von Toth [149].....	193

Literaturverzeichnis

- [1] Rahn, T.; Zhang, H.; Wahlen, M.; Blake, G.A. Stable Isotope Fractionation during Ultraviolet Photolysis of N₂O. *Geophysical Research Letters*, **1998**, 25, 4489–4492.
- [2] Röckmann, T.; Kaiser, J.; Brenninkmeijer, C.A.M.; Crowley, J.N.; Borchers, R.; Brand, W.A.; Crutzen, P.J. Isotopic Enrichment of Nitrous Oxide (15N14NO, 14N15NO, 14N14N18O) in the Stratosphere and in the Laboratory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2001**, 106, 10403–10410.
- [3] Röckmann, T.; Kaiser, J.; Brenninkmeijer, C.A.M. The Isotopic Fingerprint of the Pre-Industrial and the Anthropogenic N₂O Source. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2003**, 3, 315–323.
- [4] Röckmann, T.; Levin, I. High-precision Determination of the Changing Isotopic Composition of Atmospheric N₂O from 1990 to 2002. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2005**, 110.
- [5] Zhang, H.; Wennberg, P.O.; Wu, V.H.; Blake, G.A. Fractionation of 14N15N16O and 15N14N16O during Photolysis at 213 Nm. *Geophysical Research Letters*, **2000**, 27, 2481–2484.
- [6] Turatti, F.; Griffith, D.W.T.; Wilson, S.R.; Esler, M.B.; Rahn, T.; Zhang, H.; Blake, G.A. Positionally Dependent 15N Fractionation Factors in the UV Photolysis of N₂O Determined by High Resolution FTIR Spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, **2000**, 27, 2489–2492.
- [7] Griffith, D.W.T.; Toon, G.; Sen, B.; Blavier, J.-F.; Toth, R.A. Vertical Profiles of Nitrous Oxide Isotopomer Fractionation Measured in the Stratosphere. *Geophysical Research Letters*, **2000**, 27, 2485–2488.
- [8] Kim, K.R.; Craig, H. Nitrogen-15 and Oxygen-18 Characteristics of Nitrous Oxide: A Global Perspective. *Science*, **1993**, 262, 1855–1857.
- [9] Rahn, T.; Wahlen, M. Stable Isotope Enrichment in Stratospheric Nitrous Oxide. *Science*, **1997**, 278, 1776–1778.
- [10] Yung, Y.L.; Miller, C.E. Isotopic Fractionation of Stratospheric Nitrous Oxide. *Science*, **1997**, 278, 1778–1780.
- [11] Yoshida, N.; Toyoda, S. Constraining the Atmospheric N₂O Budget from Intramolecular Site Preference in N₂O Isotopomers. *Nature*, **2000**, 405, 330–334.
- [12] Brenninkmeijer, C.A.M.; Janssen, C.; Kaiser, J.; Röckmann, T.; Rhee, T.S.; Assonov, S.S. Isotope Effects in the Chemistry of Atmospheric Trace Compounds. *Chemical Reviews*, **2003**, 103, 5125–5162.
- [13] Kaiser, J.; Engel, A.; Borchers, R.; Röckmann, T. Probing Stratospheric Transport and Chemistry with New Balloon and Aircraft Observations of the Meridional and Vertical N₂O Isotope Distribution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2006**, 6, 3535–3556.
- [14] Röckmann, T.; Brenninkmeijer, C.A.M.; Wollenhaupt, M.; Crowley, J.N.; Crutzen, P.J. Measurement of the Isotopic Fractionation of 15N14N16O, 14N15N16O and 14N14N18O in the UV Photolysis of Nitrous Oxide. *Geophysical Research Letters*, **2000**, 27, 1399–1402.
- [15] Morgan, C.G.; Allen, M.; Liang, M.C.; Shia, R.L.; Blake, G.A.; Yung, Y.L. Isotopic Fractionation of Nitrous Oxide in the Stratosphere: Comparison between Model and Observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2004**, 109.

- [16] Volk, C.M.; Elkins, J.W.; Fahey, D.W.; Dutton, G.S.; Gilligan, J.M.; Loewenstein, M.; Podolske, J.R.; Chan, K.R.; Gunson, M.R. Evaluation of Source Gas Lifetimes from Stratospheric Observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **1997**, *102*, 25543–25564.
- [17] Prinn, R.G.; Zander, R.J. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998*; Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 44; World Meteorological Organization: Geneva, **1999**.
- [18] Montzka, S.A.; Fraser, P.J.; Butler, J.H.; Cunnold, D.M.; Daniel, J.S.; Derwent, R.G.; Lal, S.; McCulloch, A.; Oram, D.E.; Reeves, C.E.; Sanhueza, E.; Steele, L.P.; Velders, G.J.M.; Weiss, R.F.; Zander, R.; Andersen, S.O.; Anderson, J.; Blake, D.R.; Chipperfield, M.P.; Dlugokencky, E.; Elkins, J.W.; Engel, A.; Harper, D.; Mahieu, E.; Pfeilsticker, K.; Pommereau, J.-P.; Iii, R.; M, J.; Taylor, G.; Van Roozendael, M.; Waugh, D.W. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002*; World Meteorological Organization: Geneva, **2003**.
- [19] Prather, M.J.; Holmes, C.D.; Hsu, J. Reactive Greenhouse Gas Scenarios: Systematic Exploration of Uncertainties and the Role of Atmospheric Chemistry. *Geophysical Research Letters*, **2012**, *39*.
- [20] Houghton, J.T.; Jenkins, G.J.; Ephraums, J.J. *Climate Change: Scientific Assessment of Climate Change*; First Assessment Report; Intergovernmental Panel on Climate Change, **1990**.
- [21] Houghton, J.T.; Meira Filho, L.G.; Callander, B.A.; Harris, N.; Kattenberg, A.; Maskell, K. *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*; Second Assessment Report; Intergovernmental Panel on Climate Change, **1995**.
- [22] Houghton, J.T.; Ding, Y.; Griggs, D.J.; Noguer, M.; van der Linden, P.J.; Dai, X.; Maskell, K.; Johnson, C.A. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*; Third Assessment Report; Intergovernmental Panel on Climate Change, **2001**.
- [23] Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Marquis, M.; Averyt, K.; Tignor, M.; Miller, H.; Chen, Z. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*; Fourth Assessment Report; Intergovernmental Panel on Climate Change, **2007**.
- [24] Stocker, T.F.; Qin, D.; Plattner, G.-K.; Tignor, M.; Allen, S.K.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V.; Midgley, P.M. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*; Fifth Assessment Report; Intergovernmental Panel on Climate Change, **2013**.
- [25] Fowler, D.; Pilegaard, K.; Sutton, M.A.; Ambus, P.; Raivonen, M.; Duyzer, J.; Simpson, D.; Fagerli, H.; Fuzzi, S.; Schjoerring, J.K.; Granier, C.; Neftel, A.; Isaksen, I.S.A.; Laj, P.; Maione, M.; Monks, P.S.; Burkhardt, J.; Daemmgen, U.; Neirynck, J.; Personne, E.; Wichink-Kruit, R.; Butterbach-Bahl, K.; Flechard, C.; Tuovinen, J.P.; Coyle, M.; Gerosa, G.; Loubet, B.; Altimir, N.; Gruenhage, L.; Ammann, C.; Cieslik, S.; Paoletti, E.; Mikkelsen, T.N.; Ro-Poulsen, H.; Cellier, P.; Cape, J.N.; Horváth, L.; Loreto, F.; Niinemets, Ü.; Palmer, P.I.; Rinne, J.; Misztal, P.; Nemitz, E.; Nilsson, D.; Pryor, S.; Gallagher, M.W.; Vesala, T.; Skiba, U.; Brüggemann, N.; Zechmeister-Boltenstern, S.; Williams, J.; O'Dowd, C.; Facchini, M.C.; de Leeuw, G.; Flossman, A.; Chaumerliac, N.; Erisman, J.W. Atmospheric Composition Change: Ecosystems–Atmosphere Interactions. *Atmospheric Environment*, **2009**, *43*, 5193–5267.
- [26] Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A. The Global Sources of Nitrous Oxide. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **1992**, *97*, 14651–14660.
- [27] Bouwman, A.F.; Hoek, V. der; W, K.; Olivier, J.G.J. Uncertainties in the Global Source Distribution of Nitrous Oxide. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **1995**, *100*, 2785–2800.
- [28] Mosier, A.; Kroeze, C.; Nevison, C.; Oenema, O.; Seitzinger, S.; Cleemput, O. van. Closing the Global N₂O Budget: Nitrous Oxide Emissions through the Agricultural Nitrogen Cycle. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **1998**, *52*, 225–248.

- [29] Kroeze, C.; Mosier, A.; Bouwman, L. Closing the Global N₂O Budget: A Retrospective Analysis 1500–1994. *Global Biogeochemical Cycles*, **1999**, *13*, 1–8.
- [30] Park, S.; Atlas, E.L.; Boering, K.A. Measurements of N₂O Isotopologues in the Stratosphere: Influence of Transport on the Apparent Enrichment Factors and the Isotopologue Fluxes to the Troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2004**, *109*.
- [31] Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; Shearer, M.J. Atmospheric Nitrous Oxide: Patterns of Global Change during Recent Decades and Centuries. *Chemosphere*, **2002**, *47*, 807–821.
- [32] Sowers, T.; Rodebaugh, A.; Yoshida, N.; Toyoda, S. Extending Records of the Isotopic Composition of Atmospheric N₂O back to 1800 A.D. from Air Trapped in Snow at the South Pole and the Greenland Ice Sheet Project II Ice Core. *Global Biogeochemical Cycles*, **2002**, *16*.
- [33] Wunderlin, P.; Mohn, J.; Joss, A.; Emmenegger, L.; Siegrist, H. Mechanisms of N₂O Production in Biological Wastewater Treatment under Nitrifying and Denitrifying Conditions. *Water Research*, **2012**, *46*, 1027–1037.
- [34] Ishijima, K.; Sugawara, S.; Kawamura, K.; Hashida, G.; Morimoto, S.; Murayama, S.; Aoki, S.; Nakazawa, T. Temporal Variations of the Atmospheric Nitrous Oxide Concentration and Its $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ for the Latter Half of the 20th Century Reconstructed from Firn Air Analyses. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2007**, *112*.
- [35] Nevison, C.; Holland, E. A Reexamination of the Impact of Anthropogenically Fixed Nitrogen on Atmospheric N₂O and the Stratospheric O₃ Layer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **1997**, *102*, 25519–25536.
- [36] Lokupitiya, E.; Paustian, K. Agricultural Soil Greenhouse Gas Emissions. *Journal of Environmental Quality*, **2006**, *35*, 1413–1427.
- [37] Sutka, R.L.; Ostrom, N.E.; Ostrom, P.H.; Breznak, J.A.; Gandhi, H.; Pitt, A.J.; Li, F. Distinguishing Nitrous Oxide Production from Nitrification and Denitrification on the Basis of Isotopomer Abundances. *Applied and Environmental Microbiology*, **2006**, *72*, 638–644.
- [38] Davidson, E.A. The Contribution of Manure and Fertilizer Nitrogen to Atmospheric Nitrous Oxide since 1860. *Nature Geoscience*, **2009**, *2*, 659–662.
- [39] Williams, J.; Crutzen, P.J. Nitrous Oxide from Aquaculture. *Nature Geoscience*, **2010**, *3*, 143–143.
- [40] Wolf, B.; Zheng, X.; Brüggemann, N.; Chen, W.; Dannenmann, M.; Han, X.; Sutton, M.A.; Wu, H.; Yao, Z.; Butterbach-Bahl, K. Grazing-Induced Reduction of Natural Nitrous Oxide Release from Continental Steppe. *Nature*, **2010**, *464*, 881–884.
- [41] Syakila, A.; Kroeze, C. The Global Nitrous Oxide Budget Revisited. *Greenhouse Gas Measurement and Management*, **2011**.
- [42] Zaehle, S.; Ciais, P.; Friend, A.D.; Prieur, V. Carbon Benefits of Anthropogenic Reactive Nitrogen Offset by Nitrous Oxide Emissions. *Nature Geoscience*, **2011**, *4*, 601–605.
- [43] Park, S.; Croteau, P.; Boering, K.A.; Etheridge, D.M.; Ferretti, D.; Fraser, P.J.; Kim, K.-R.; Krummel, P.B.; Langenfelds, R.L.; Ommen, T.D. van; Steele, L.P.; Trudinger, C.M. Trends and Seasonal Cycles in the Isotopic Composition of Nitrous Oxide since 1940. *Nature Geoscience*, **2012**, *5*, 261–265.
- [44] Toyoda, S.; Kuroki, N.; Yoshida, N.; Ishijima, K.; Tohjima, Y.; Machida, T. Decadal Time Series of Tropospheric Abundance of N₂O Isotopomers and Isotopologues in the Northern Hemisphere Obtained by the Long-term Observation at Hateruma Island, Japan. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2013**, *118*, 3369–3381.

- [45] Butler, J.H.; de Leer, E.; Dlugokencky, E.; Scheel, H.-E.; Gomez-Pelaez, A.J.; Steinbrecher, R.; Hall, B.; Tarasova, O.A.; Jordan, A.; Wielgosz, R.; Klausen, J. *Guidelines for the Measurement of Methane and Nitrous Oxide and Their Quality Assurance*; Report No. 185; World Meteorological Organization - Global Atmosphere Watch, **2009**.
- [46] Weiss, R.F. The Temporal and Spatial Distribution of Tropospheric Nitrous Oxide. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **1981**, 86, 7185–7195.
- [47] Rasmussen, R.A.; Khalil, M. a. K. Atmospheric Trace Gases: Trends and Distributions Over the Last Decade. *Science*, **1986**, 232, 1623–1624.
- [48] Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A. Nitrous Oxide: Trends and Global Mass Balance over the Last 3000 Years. *Annals of Glaciology*, **1988**, 10, 73–79.
- [49] Etheridge, D.M.; Pearman, G.I.; De Silva, F. Atmospheric Trace-Gas Variations as Revealed by Air Trapped in an Ice Core from Law Dome, Antarctica. *Annals of Glaciology*, **1988**, 10, 28–33.
- [50] Robinson, E.; Bodhaine, B.A.; Komhyr, W.D.; Oltmans, S.J.; Steele, L.P.; Tans, P.; Thompson, T.M. Long-term Air Quality Monitoring at the South Pole by the NOAA Program Geophysical Monitoring for Climatic Change. *Reviews of Geophysics*, **1988**, 26, 63–80.
- [51] Zardini, D.; Raynaud, D.; Scharffe, D.; Seiler, W. N₂O Measurements of Air Extracted from Antarctic Ice Cores: Implication on Atmospheric N₂O back to the Last Glacial-Interglacial Transition. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **1989**, 8, 189–201.
- [52] Elkins, J.W.; Rossen, R. *Geophysical Monitoring for Climatic Change*; Summary Report 1988; National Oceanic and Atmospheric Administration: Boulder, **1989**.
- [53] Prinn, R.; Cunnold, D.; Rasmussen, R.; Simmonds, P.; Alyea, F.; Crawford, A.; Fraser, P.; Rosen, R. Atmospheric Emissions and Trends of Nitrous Oxide Deduced from 10 Years of ALE-GAGE Data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **1990**, 95, 18369–18385.
- [54] Zander, R.; Ehhalt, D.H.; Rinsland, C.P.; Schmidt, U.; Mahieu, E.; Rudolph, J.; Demoulin, P.; Roland, G.; Delbouille, L.; Sauval, A.J. Secular Trend and Seasonal Variability of the Column Abundance of N₂O above the Jungfraujoch Station Determined from IR Solar Spectra. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **1994**, 99, 16745–16756.
- [55] Machida, T.; Nakazawa, T.; Fujii, Y.; Aoki, S.; Watanabe, O. Increase in the Atmospheric Nitrous Oxide Concentration during the Last 250 Years. *Geophysical Research Letters*, **1995**, 22, 2921–2924.
- [56] Battle, M.; Bender, M.; Sowers, T.; Tans, P.P.; Butler, J.H.; Elkins, J.W.; Conway, T.; Zhang, N.; Lang, P.; Clarke, A.D. Atmospheric Gas Concentrations over the Past Century Measured in Air from Firn at South Pole. *Nature*, **1996**, 383, 231–235.
- [57] Langenfelds, R.L.; Fraser, P.J.; Francey, R.J.; Steele, L.P.; Porter, L.W.; Allison, C.E. *The Cape Grim Air Archive: The First Seventeen Years*; Baseline Atmospheric Program Australia, 1994-1995; Bureau of Meteorology and CSIRO Division of Atmospheric Research: Melbourne, **1996**.
- [58] Steele, L.P.; Langenfelds, R.L.; Lucarelli, L.P.; Fraser, P.J.; Cooper, L.N.; Spenser, S.; Chea S.; Broadhurst, K. *Atmospheric Methane, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Hydrogen, and Nitrous Oxide from Cape Grim Air Samples Analysed by Gas Chromatography*; Baseline Atmospheric Program Australia, 1994-1995; Bureau of Meteorology and CSIRO Division of Atmospheric Research: Melbourne, **1996**.
- [59] Prinn, R.G.; Weiss, R.F.; Fraser, P.J.; Simmonds, P.G.; Alyea, F.N.; Cunnold, D.M. *The ALE/GAGE/AGAGE Database*; Carbon Dioxide Information Analysis Center DB-1001; **1998**.

- [60] Elkins, J.W.; Butler, J.H.; Hurst, D.F.; Montzka, S.A.; Moore, F.L.; Thompson, T.M.; Hall, B.D. Halocarbons and other Atmospheric Trace Species Group/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (HATS/CMDL): Boulder, **1998**.
- [61] Flückiger, J.; Dällenbach, A.; Blunier, T.; Stauffer, B.; Stocker, T.F.; Raynaud, D.; Barnola, J.-M. Variations in Atmospheric N₂O Concentration During Abrupt Climatic Changes. *Science*, **1999**, 285, 227–230.
- [62] Prinn, R.G.; Weiss, R.F.; Fraser, P.J.; Simmonds, P.G.; Cunnold, D.M.; Alyea, F.N.; O'Doherty, S.; Salameh, P.; Miller, B.R.; Huang, J.; Wang, R.H.J.; Hartley, D.E.; Harth, C.; Steele, L.P.; Sturrock, G.; Midgley, P.M.; McCulloch, A. A History of Chemically and Radiatively Important Gases in Air Deduced from ALE/GAGE/AGAGE. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2000**, 105, 17751–17792.
- [63] Prinn, R.G.; Weiss, R.F.; Krummel, P.B.; O'Doherty, S.; Fraser, P.J.; Mühle, J.; Reimann, S.; Vollmer, M.K.; Simmonds, P.G.; Maione, M.; Arduini, J.; Lunder, C.R.; Schmidbauer, N.; Young, D.; Wang, H.J.; Huang, J.; Rigby, M.; Harth, C.M.; Salameh, P.K.; Spain, T.G.; Steele, L.P.; Arnold, T.; Kim, J.; Hermansen, O.; Derek, N.; Mitrevski, B.; Langenfelds, R. *The ALE/GAGE/AGAGE Database*; Carbon Dioxide Information Analysis Center DB-1001; **2005**.
- [64] MacFarling Meure, C.; Etheridge, D.; Trudinger, C.; Steele, P.; Langenfelds, R.; van Ommen, T.; Smith, A.; Elkins, J. Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O Ice Core Records Extended to 2000 Years BP. *Geophysical Research Letters*, **2006**, 33.
- [65] *Kyoto-Protocol*; United Nations Framework Convention on Climate Change, **1997**.
- [66] Johnston, H. Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysts from Supersonic Transport Exhaust. *Science*, **1971**, 173, 517–522.
- [67] Crutzen, P. A Review of Upper Atmospheric Photochemistry. *Canadian Journal of Chemistry*, **1974**.
- [68] *Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer*; Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer, **1987**.
- [69] Ravishankara, A.R.; Daniel, J.S.; Portmann, R.W. Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science*, **2009**, 326, 123–125.
- [70] Rapson, T.D.; Dacres, H. Analytical Techniques for Measuring Nitrous Oxide. *Trends in Analytical Chemistry*, **2014**, 54, 65–74.
- [71] Griffith, D.W.T.; Deutscher, N.M.; Caldow, C.; Kettlewell, G.; Riggenbach, M.; Hammer, S. A Fourier Transform Infrared Trace Gas and Isotope Analyser for Atmospheric Applications. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2012**, 5, 2481–2498.
- [72] Hammer, S.; Griffith, D.W.T.; Konrad, G.; Vardag, S.; Caldow, C.; Levin, I. Assessment of a Multi-Species in Situ FTIR for Precise Atmospheric Greenhouse Gas Observations. **2013**, 1153.
- [73] Hamilton, J.F.; Lewis, A.C. Chromatographic Methods. In: *Analytical Techniques for Atmospheric Measurements*; Blackwell Publishing, **2006**; pp. 361–405.
- [74] Langenfelds, R.L.; Steele, L.P.; van der Schoot, M.; Cooper, L.; Spencer, D.; Krummel, P. *Atmospheric Methane, Carbon Dioxide, Hydrogen, Carbon Monoxide and Nitrous Oxide from Cape Grim Flask Air Samples Analysed by Gas Chromatography*; Baseline Atmospheric Program (Australia) 2007–2008; Australian Bureau of Meteorology and CSIRO Marine and Atmospheric Research, **2003**.
- [75] Thompson, R.L.; Manning, A.C.; Gloor, E.; Schultz, U.; Seifert, T.; Hansel, F.; Jordan, A.J.; Heimann, M. In-Situ Measurements of Oxygen, Carbon Monoxide and Greenhouse Gases from Ochsenkopf Tall Tower in Germany. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2009**, 2, 573–591.

- [76] Vermeulen, A.T.; Hensen, A.; Popa, M.E.; van den Bulk, W.C.M.; Jongejan, P. a. C. Greenhouse Gas Observations from Cabauw Tall Tower (1992-2010). *Atmospheric Measurement Techniques*, **2011**, 4, 617–644.
- [77] Dalal, R.C.; Wang, W.; Robertson, G.P.; Parton, W.J. Nitrous Oxide Emission from Australian Agricultural Lands and Mitigation Options: A Review. *Soil Res.*, **2003**, 41, 165–195.
- [78] Kolb, C.E.; Wormhoudt, J.C.; Zahniser, M.S. Recent Advances in Spectroscopic Instrumentation for Measuring Stable Gases in the Natural Environment. In: *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, **1995**; pp. 259–290.
- [79] Nevison, C.D.; Dlugokencky, E.; Dutton, G.; Elkins, J.W.; Fraser, P.; Hall, B.; Krummel, P.B.; Langenfelds, R.L.; O'Doherty, S.; Prinn, R.G.; Steele, L.P.; Weiss, R.F. Exploring Causes of Interannual Variability in the Seasonal Cycles of Tropospheric Nitrous Oxide. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2011**, 11, 3713–3730.
- [80] Crill, P.M.; Butler, J.H.; Cooper, D.J.; Novelli, P.C.; Matson, P.A.; Harriss, R.C. Standard Analytical Methods for Measuring Trace Gases in the Environment. In: *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, **1995**; pp. 164–205.
- [81] Meyer, R.L.; Allen, D.E.; Schmidt, S. Nitrification and Denitrification as Sources of Sediment Nitrous Oxide Production: A Microsensor Approach. *Marine Chemistry*, **2008**, 110, 68–76.
- [82] Foley, J.; de Haas, D.; Yuan, Z.; Lant, P. Nitrous Oxide Generation in Full-Scale Biological Nutrient Removal Wastewater Treatment Plants. *Water Research*, **2010**, 44, 831–844.
- [83] Elberling, B.; Christiansen, H.H.; Hansen, B.U. High Nitrous Oxide Production from Thawing Permafrost. *Nature Geoscience*, **2010**, 3, 332–335.
- [84] Revsbech, N.P. Analysis of Microbial Communities with Electrochemical Microsensors and Microscale Biosensors. *Methods in Enzymology*, **2005**, 397, 147–166.
- [85] Jenni, S.; Mohn, J.; Emmenegger, L.; Udert, K.M. Temperature Dependence and Interferences of NO and N₂O Microelectrodes Used in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, **2012**, 46, 2257–2266.
- [86] Andersen, K.; Kjær, T.; Revsbech, N.P. An Oxygen Insensitive Microsensor for Nitrous Oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2001**, 81, 42–48.
- [87] Fried, A.; Richter, D. Infrared Absorption Spectroscopy. In: *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement*; Blackwell Publishing: Oxford, **2006**; pp. 72–146.
- [88] Esler, M.B.; Griffith, D.W.T.; Turatti, F.; Wilson, S.R.; Rahn, T.; Zhang, H. N₂O Concentration and Flux Measurements and Complete Isotopic Analysis by FTIR Spectroscopy. *Chemosphere - Global Change Science*, **2000**, 2, 445–454.
- [89] Esler, M.B.; Griffith, D.W.T.; Wilson, S.R.; Steele, L.P. Precision Trace Gas Analysis by FT-IR Spectroscopy. 1. Simultaneous Analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in Air. *Analytical Chemistry*, **2000**, 72, 206–215.
- [90] Denmead, O.T.; Leuning, R.; Jamie, I.; Griffith, D.W.T. Nitrous Oxide Emissions from Grazed Pastures: Measurements at Different Scales. *Chemosphere - Global Change Science*, **2000**, 2, 301–312.
- [91] Pérez, T.; Trumbore, S.E.; Tyler, S.C.; Matson, P.A.; Ortiz-Monasterio, I.; Rahn, T.; Griffith, D.W.T. Identifying the Agricultural Imprint on the Global N₂O Budget Using Stable Isotopes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2001**, 106, 9869–9878.
- [92] Wahlen, M.; Yoshinari, T. Oxygen Isotope Ratios in N₂O from Different Environments. *Nature*, **1985**, 313, 780–782.

- [93] Yoshinari, T.; Wahlen, M. Oxygen Isotope Ratios in N₂O from Nitrification at a Wastewater Treatment Facility. *Nature*, **1985**, *317*, 349–350.
- [94] Podolske, J.; Loewenstein, M. Airborne Tunable Diode Laser Spectrometer for Trace-Gas Measurement in the Lower Stratosphere. *Applied Optics*, **1993**, *32*, 5324–5333.
- [95] Hurst, D.F.; Dutton, G.S.; Romashkin, P.A.; Elkins, J.W.; Herman, R.L.; Moyer, E.J.; Scott, D.C.; May, R.D.; Webster, C.R.; Grecu, J.; Loewenstein, M.; Podolske, J.R. Comparison of in Situ N₂O and CH₄ Measurements in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere during STRAT and POLARIS. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2000**, *105*, 19811–19822.
- [96] Uehara, K.; Yamamoto, K.; Kikugawa, T.; Yoshida, N. Isotope Analysis of Environmental Substances by a New Laser-Spectroscopic Method Utilizing Different Pathlengths. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2001**, *74*, 173–178.
- [97] Uehara, K.; Yamamoto, K.; Kikugawa, T.; Yoshida, N. Site-Selective Nitrogen Isotopic Ratio Measurement of Nitrous Oxide Using 2 Mm Diode Lasers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2003**, *59*, 957–962.
- [98] Harris, E.; Nelson, D.D.; Olszewski, W.; Zahniser, M.; Potter, K.E.; McManus, B.J.; Whitehill, A.; Prinn, R.G.; Ono, S. Development of a Spectroscopic Technique for Continuous Online Monitoring of Oxygen and Site-Specific Nitrogen Isotopic Composition of Atmospheric Nitrous Oxide. *Analytical Chemistry*, **2014**, *86*, 1726–1734.
- [99] Nelson, D.D.; McManus, B.; Urbanski, S.; Herndon, S.; Zahniser, M.S. High Precision Measurements of Atmospheric Nitrous Oxide and Methane Using Thermoelectrically Cooled Mid-Infrared Quantum Cascade Lasers and Detectors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2004**, *60*, 3325–3335.
- [100] Waechter, H.; Mohn, J.; Tuzson, B.; Emmenegger, L.; Sigrist, M.W. Determination of N₂O Isotopomers with Quantum Cascade Laser Based Absorption Spectroscopy. *Optics Express*, **2008**, *16*, 9239–9244.
- [101] Grossel, A.; Zéninari, V.; Parvitte, B.; Joly, L.; Courtois, D.; Durr, G. Quantum Cascade Laser Spectroscopy of N₂O in the 7.9 Mm Region for the in Situ Monitoring of the Atmosphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2008**, *109*, 1845–1855.
- [102] Neftel, A.; Ammann, C.; Fischer, C.; Spirig, C.; Conen, F.; Emmenegger, L.; Tuzson, B.; Wahlen, S. N₂O Exchange over Managed Grassland: Application of a Quantum Cascade Laser Spectrometer for Micrometeorological Flux Measurements. *Agricultural and Forest Meteorology*, **2010**, *150*, 775–785.
- [103] Mohn, J.; Guggenheim, C.; Tuzson, B.; Vollmer, M.K.; Toyoda, S.; Yoshida, N.; Emmenegger, L. A Liquid Nitrogen-Free Preconcentration Unit for Measurements of Ambient N₂O Isotopomers by QCLAS. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2010**, *3*, 609–618.
- [104] Joly, L.; Decarpenier, T.; Dumelié, N.; Thomas, X.; Mappé-Fogaing, I.; Mammez, D.; Vallon, R.; Durr, G.; Parvitte, B.; Carras, M.; Marcadet, X.; Zéninari, V. Development of a Versatile Atmospheric N₂O Sensor Based on Quantum Cascade Laser Technology at 4.5 Mm. *Applied Physics B*, **2011**, *103*, 717–723.
- [105] Mohn, J.; Tuzson, B.; Manninen, A.; Yoshida, N.; Toyoda, S.; Brand, W.A.; Emmenegger, L. Site Selective Real-Time Measurements of Atmospheric N₂O Isotopomers by Laser Spectroscopy. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2012**, *5*, 1601–1609.
- [106] Gonzalez, A.; Garrigues, S.; Guardia, M. de la; Armenta, S. The Ways to the Trace Level Analysis in Infrared Spectroscopy. *Analytical Methods*, **2011**, *3*, 43–52.
- [107] Nwaboh, J.A.; Desbois, T.; Romanini, D.; Schiel, D.; Werhahn, O. Molecular Laser Spectroscopy as a Tool for Gas Analysis Applications. *International Journal of Spectroscopy*, **2011**, *2011*.

- [108] Nwaboh, J.A.; Werhahn, O.; Schiel, D. Measurement of CO Amount Fractions Using a Pulsed Quantum-Cascade Laser Operated in the Intrapulse Mode. *Applied Physics B*, **2011**, *103*, 947–957.
- [109] Nwaboh, J.A.; Werhahn, O.; Ortwein, P.; Schiel, D.; Ebert, V. Laser-Spectrometric Gas Analysis: CO₂–TDLAS at 2 Mm. *Measurement Science and Technology*, **2012**, *24*, 15202.
- [110] Nwaboh, J.A.; Pratzler, S.; Werhahn, O.; Ebert, V. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy Sensor for Calibration Free Humidity Measurements in Pure Methane and Low CO₂ Natural Gas. *Applied Spectroscopy*, **2016**, 3702816658672.
- [111] Buchholz, B.; Kühnreich, B.; Smit, H.G.J.; Ebert, V. Validation of an Extractive, Airborne, Compact TDL Spectrometer for Atmospheric Humidity Sensing by Blind Intercomparison. *Applied Physics B*, **2013**, *110*, 249–262.
- [112] Buchholz, B.; Böse, N.; Ebert, V. Absolute Validation of a Diode Laser Hygrometer via Intercomparison with the German National Primary Water Vapor Standard. *Applied Physics B*, **2014**, *116*, 883–899.
- [113] Ishijima, K.; Patra, P.K.; Takigawa, M.; Machida, T.; Matsueda, H.; Sawa, Y.; Steele, L.P.; Krummel, P.B.; Langenfelds, R.L.; Aoki, S.; Nakazawa, T. Stratospheric Influence on the Seasonal Cycle of Nitrous Oxide in the Troposphere as Deduced from Aircraft Observations and Model Simulations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2010**, *115*.
- [114] Louet, J.; Bruzzi, S. *ENVISAT Mission and System* In: Proceedings of the IGARSS '99 Proceedings; IEEE 1999 International; **1999**; Vol. 3, pp. 1680–1682.
- [115] Schrijver, H.; Goede, A.P.H.; Dobber, M.R.; Buchwitz, M. *Retrieval of Carbon Monoxide, Methane, and Nitrous Oxide from SCIAMACHY Measurements* In: Proceedings of the Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds; **1998**; Vol. 3501, pp. 215–224.
- [116] ENVISAT: Environmental Satellite. <https://earth.esa.int/web/guest/missions/esa-operational-eo-missions/envisat> (Accessed Oct 10, **2016**).
- [117] AURA. <https://aura.gsfc.nasa.gov/> (Accessed Oct 10, **2016**).
- [118] GOSAT: Greenhouse gases observing satellite. <http://www.gosat.nies.go.jp/en/> (Accessed Oct 10, **2016**).
- [119] Taylor, J.R.; Wunch, D.; Midwinter, C.; Wiacek, A.; Drummond, J.R.; Strong, K. An Extended Intercomparison of Simultaneous Ground-Based Fourier Transform Infrared Spectrometer Measurements at the Toronto Atmospheric Observatory. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2008**, *109*, 2244–2260.
- [120] Saito, R.; Patra, P.K.; Deutscher, N.; Wunch, D.; Ishijima, K.; Sherlock, V.; Blumenstock, T.; Dohe, S.; Griffith, D.; Hase, F.; Heikkinen, P.; Kyrö, E.; Macatangay, R.; Mendonca, J.; Messerschmidt, J.; Morino, I.; Notholt, J.; Rettinger, M.; Strong, K.; Sussmann, R.; Warneke, T. Technical Note: Latitude-Time Variations of Atmospheric Column-Average Dry Air Mole Fractions of CO₂, CH₄ and N₂O. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2012**, *12*, 7767–7777.
- [121] Wang, Z.; Deutscher, N.M.; Warneke, T.; Notholt, J.; Dils, B.; Griffith, D.W.T.; Schmidt, M.; Ramonet, M.; Gerbig, C. Retrieval of Tropospheric Column-Averaged CH₄ Mole Fraction by Solar Absorption FTIR-Spectrometry Using N₂O as a Proxy. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2014**, *7*, 3295–3305.
- [122] Hedelius, J.K.; Viatte, C.; Wunch, D.; Roehl, C.M.; Toon, G.C.; Chen, J.; Jones, T.; Wofsy, S.C.; Franklin, J.E.; Parker, H.; Dubey, M.K.; Wennberg, P.O. Assessment of Errors and Biases in Retrievals of XCO₂, XCH₄, XCO, and XN₂O from a 0.5 Cm-1-resolution Solar-Viewing Spectrometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2016**, *9*, 3527–3546.
- [123] Kurylo, M.J.; Solomon, S. *Network for the Detection of Stratospheric Change: A Status and Implementation Report*; Upper Atmosphere Research Program and NOAA Climate and Global Change Program; Technical report; NASA: Washington DC, **1990**.

- [124] Kurylo, M.J. Network for the Detection of Stratospheric Change (NDSC). *SPIE Proceedings*, **1991**, 1491, 168–174.
- [125] Kurylo, M.J.; Zander, R.J. *The NDSC—Its Status after Ten Years of Operation* In: Proceedings of the Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium; Sapporo, **2000**.
- [126] Toon, G.; Blavier, J.-F.; Washenfelder, R.; Wunch, D.; Keppel-Aleks, G.; Wennberg, P.; Connor, B.; Sherlock, V.; Griffith, D.; Deutscher, N.; Notholt, J. *Total Column Carbon Observing Network (TCCON)* In: Proceedings of the Advances in Imaging; Optical Society of America: Vancouver, **2009**; p. JMA3.
- [127] Wunch, D.; Toon, G.C.; Blavier, J.-F.L.; Washenfelder, R.A.; Notholt, J.; Connor, B.J.; Griffith, D.W.T.; Sherlock, V.; Wennberg, P.O. The Total Carbon Column Observing Network. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2011**, 369, 2087–2112.
- [128] Messerschmidt, J.; Macatangay, R.; Notholt, J.; Petri, C.; Warneke, T.; Weinzierl, C. Side by Side Measurements of CO₂ by Ground-based Fourier Transform Spectrometry (FTS). *Tellus B*, **2010**, 62, 749–758.
- [129] Deutscher, N.; Griffith, D.; Bryant, Wennberg, P.; Toon, G.; Washenfelder, R.; Keppel-Aleks, G.; Wunch, D.; Yavin, Y.; Allen, N.; Blavier, J.F.; Jimenez, R.; Daube, B.; Bright, A.; Matross, D.; Wofsy, S.; Park, S. Total Column CO₂ Measurements at Darwin, Australia - Site Description and Calibration against in Situ Aircraft Profiles. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2010**, 3, 947–958.
- [130] Messerschmidt, J.; Geibel, M.C.; Blumenstock, T.; Chen, H.; Deutscher, N.M.; Engel, A.; Feist, D.G.; Gerbig, C.; Gisi, M.; Hase, F.; Katrynski, K.; Kolle, O.; Lavrič, J.V.; Notholt, J.; Palm, M.; Ramonet, M.; Rettinger, M.; Schmidt, M.; Sussmann, R.; Toon, G.C.; Truong, F.; Warneke, T.; Wennberg, P.O.; Wunch, D.; Xueref-Remy, I. Calibration of TCCON Column-Averaged CO₂: The First Aircraft Campaign over European TCCON Sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2011**, 11, 10765–10777.
- [131] Kuai, L.; Wunch, D.; Shia, R.-L.; Connor, B.; Miller, C.; Yung, Y. Vertically Constrained CO₂ Retrievals from TCCON Measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2012**, 113, 1753–1761.
- [132] Kuai, L.; Worden, J.; Kulawik, S.; Bowman, K.; Lee, M.; Biraud, S.C.; Abshire, J.B.; Wofsy, S.C.; Natraj, V.; Frankenberg, C.; Wunch, D.; Connor, B.; Miller, C.; Roehl, C.; Shia, R.-L.; Yung, Y. Profiling Tropospheric CO₂ Using Aura TES and TCCON Instruments. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2013**, 6, 63–79.
- [133] Miao, R.; Lu, N.; Yao, L.; Zhu, Y.; Wang, J.; Sun, J. Multi-Year Comparison of Carbon Dioxide from Satellite Data with Ground-Based FTS Measurements (2003–2011). *Remote Sensing*, **2013**, 5, 3431–3456.
- [134] Tanaka, T.; Miyamoto, Y.; Morino, I.; Machida, T.; Nagahama, T.; Sawa, Y.; Matsueda, H.; Wunch, D.; Kawakami, S.; Uchino, O. Aircraft Measurements of Carbon Dioxide and Methane for the Calibration of Ground-Based High-Resolution Fourier Transform Spectrometers and a Comparison to GOSAT Data Measured over Tsukuba and Moshiri. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2012**, 5, 2003–2012.
- [135] Sussmann, R.; Forster, F.; Rettinger, M.; Jones, N. Strategy for High-Accuracy-and-Precision Retrieval of Atmospheric Methane from the Mid-Infrared FTIR Network. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2011**, 4, 1943–1964.
- [136] Sussmann, R.; Forster, F.; Rettinger, M.; Bousquet, P. Renewed Methane Increase for Five Years (2007–2011) Observed by Solar FTIR Spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2012**, 12, 4885–4891.
- [137] Sussmann, R.; Ostler, A.; Forster, F.; Rettinger, M.; Deutscher, N.M.; Griffith, D.W.T.; Hannigan, J.W.; Jones, N.; Patra, P.K. First Intercalibration of Column-Averaged Methane from the Total Carbon Column Observing Network and the Network for the Detection of

- Atmospheric Composition Change. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2013**, 6, 397–418.
- [138] Saad, K.M.; Wunch, D.; Toon, G.; Bernath, P.; Boone, C.; Connor, B.J.; Deutscher, N.; Griffith, D.W.T.; Kivi, R.; Notholt, J.; Roehl, C.; Schneider, M.; Sherlock, V.; Wennberg, P. Derivation of Tropospheric Methane from TCCON CH₄ and HF Total Column Observations. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2014**, 7, 2907–2918.
- [139] Schneider, M.; Hase, F. Ground-Based FTIR Water Vapour Profile Analyses. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2009**, 2, 609–619.
- [140] Sussmann, R.; Borsdorff, T.; Rettinger, M.; Camy-Peyret, C.; Demoulin, P.; Duchatelet, P.; Mahieu, E.; Servais, C. Technical Note: Harmonized Retrieval of Column-Integrated Atmospheric Water Vapor from the FTIR Network – First Examples for Long-Term Records and Station Trends. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2009**, 9, 8987–8999.
- [141] Schneider, M.; Sepúlveda, E.; García, O.; Hase, F.; Blumenstock, T. Remote Sensing of Water Vapour Profiles in the Framework of the Total Carbon Column Observing Network (TCCON). *Atmospheric Measurement Techniques*, **2010**, 3, 1785–1795.
- [142] Vigouroux, C.; Mazière, M.D.; Demoulin, P.; Servais, C.; Hase, F.; Blumenstock, T.; Kramer, I.; Schneider, M.; Mellqvist, J.; Strandberg, A.; Velasco, V.; Notholt, J.; Sussmann, R.; Stremme, W.; Rockmann, A.; Gardiner, T.; Coleman, M.; Woods, P. Evaluation of Tropospheric and Stratospheric Ozone Trends over Western Europe from Ground-Based FTIR Network Observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2008**, 8, 6865–6886.
- [143] Rothman, L.S.; Gordon, I.E.; Babikov, Y.; Barbe, A.; Chris Benner, D.; Bernath, P.F.; Birk, M.; Bizzocchi, L.; Boudon, V.; Brown, L.R.; Campargue, A.; Chance, K.; Cohen, E.A.; Coudert, L.H.; Devi, V.M.; Drouin, B.J.; Fayt, A.; Flaud, J.-M.; Gamache, R.R.; Harrison, J.J.; Hartmann, J.-M.; Hill, C.; Hodges, J.T.; Jacquemart, D.; Jolly, A.; Lamouroux, J.; Le Roy, R.J.; Li, G.; Long, D.A.; Lyulin, O.M.; Mackie, C.J.; Massie, S.T.; Mikhailenko, S.; Müller, H.S.P.; Naumenko, O.V.; Nikitin, A.V.; Orphal, J.; Perevalov, V.; Perrin, A.; Polovtseva, E.R.; Richard, C.; Smith, M.A.H.; Starikova, E.; Sung, K.; Tashkun, S.; Tennyson, J.; Toon, G.C.; Tyuterev, V.G.; Wagner, G. The HITRAN2012 Molecular Spectroscopic Database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2013**, 130, 4–50.
- [144] Jacquinet-Husson, N.; Crepeau, L.; Armante, R.; Boutammime, C.; Chédin, A.; Scott, N.A.; Crevoisier, C.; Capelle, V.; Boone, C.; Poulet-Crovisier, N.; Barbe, A.; Campargue, A.; Chris Benner, D.; Benilan, Y.; Bézard, B.; Boudon, V.; Brown, L.R.; Coudert, L.H.; Cousin, A.; Dana, V.; Devi, V.M.; Fally, S.; Fayt, A.; Flaud, J.-M.; Goldman, A.; Herman, M.; Harris, G.J.; Jacquemart, D.; Jolly, A.; Kleiner, I.; Kleinböhl, A.; Kwabia-Tchana, F.; Lavrentieva, N.; Lacombe, N.; Xu, L.-H.; Lyulin, O.M.; Mandin, J.-Y.; Maki, A.; Mikhailenko, S.; Miller, C.E.; Mishina, T.; Moazzen-Ahmadi, N.; Müller, H.S.P.; Nikitin, A.; Orphal, J.; Perevalov, V.; Perrin, A.; Petkie, D.T.; Predoi-Cross, A.; Rinsland, C.P.; Remedios, J.J.; Rotger, M.; Smith, M.A.H.; Sung, K.; Tashkun, S.; Tennyson, J.; Toth, R.A.; Vandaele, A.-C.; Vander Auwera, J. The 2009 Edition of the GEISA Spectroscopic Database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2011**, 112, 2395–2445.
- [145] Wunch, D.; Toon, G.C.; Wennberg, P.O.; Wofsy, S.C.; Stephens, B.B.; Fischer, M.L.; Uchino, O.; Abshire, J.B.; Bernath, P.; Biraud, S.C.; Blavier, J.-F.L.; Boone, C.; Bowman, K.P.; Browell, E.V.; Campos, T.; Connor, B.J.; Daube, B.C.; Deutscher, N.M.; Diao, M.; Elkins, J.W.; Gerbig, C.; Gottlieb, E.; Griffith, D.W.T.; Hurst, D.F.; Jiménez, R.; Keppel-Aleks, G.; Kort, E.A.; Macatangay, R.; Machida, T.; Matsueda, H.; Moore, F.; Morino, I.; Park, S.; Robinson, J.; Roehl, C.M.; Sawa, Y.; Sherlock, V.; Sweeney, C.; Tanaka, T.; Zondlo, M.A. Calibration of the Total Carbon Column Observing Network Using Aircraft Profile Data. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2010**, 3, 1351–1362.
- [146] Rothman, L.S.; Gordon, I.E.; Barbe, A.; Benner, D.C.; Bernath, P.F.; Birk, M.; Boudon, V.; Brown, L.R.; Campargue, A.; Champion, J.-P.; Chance, K.; Coudert, L.H.; Dana, V.; Devi, V.M.; Fally, S.; Flaud, J.-M.; Gamache, R.R.; Goldman, A.; Jacquemart, D.; Kleiner, I.

- Lacome, N.; Lafferty, W.J.; Mandin, J.-Y.; Massie, S.T.; Mikhailenko, S.N.; Miller, C.E.; Moazzen-Ahmadi, N.; Naumenko, O.V.; Nikitin, A.V.; Orphal, J.; Perevalov, V.I.; Perrin, A.; Predoi-Cross, A.; Rinsland, C.P.; Rotger, M.; Šimečková, M.; Smith, M.A.H.; Sung, K.; Tashkun, S.A.; Tennyson, J.; Toth, R.A.; Vandaele, A.C.; Vander Auwera, J. The HITRAN 2008 Molecular Spectroscopic Database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2009**, *110*, 533–572.
- [147] Toth, R.A. Line Strengths (900–3600 cm^{-1}), Self-Broadened Linewidths, and Frequency Shifts (1800–2360 cm^{-1}) of N_2O . *Applied Optics*, **1993**, *32*, 7326–7365.
- [148] Toth, R.A. N_2 - and Air-Broadened Linewidths and Frequency-Shifts of N_2O . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2000**, *66*, 285–304.
- [149] Toth, R.A. Linelist of N_2O parameters from 500 to 7500 cm^{-1} . <http://mark4sun.jpl.nasa.gov/n2o.html> (Accessed Dec 10, **2016**).
- [150] Toth, R.A. Line Positions and Strengths of N_2O between 3515 and 7800 cm^{-1} . *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1999**, *197*, 158–187.
- [151] Pollock, C.R.; Petersen, F.R.; Jennings, D.A.; Wells, J.S.; Maki, A.G. Absolute Frequency Measurements of the 0002-0000, 2001-0000, and 1201-0000 Bands of N_2O by Heterodyne Spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1984**, *107*, 62–71.
- [152] *Internationales Wörterbuch Der Metrologie: Grundlegende Und Allgemeine Begriffe Und Zugeordnete Benennungen (VIM)*; 3. Auflage.; Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag: Berlin, **2010**.
- [153] *Le Système International D'unités (SI)*; 8^e édition; Bureau international des poids et mesures (BIPM), **2006**.
- [154] *Das Internationale Einheitensystem (SI)*; PTB Mitteilungen 117. Jahrgang, Heft 2; Physikalisch-Technische Bundesanstalt, **2007**.
- [155] *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; JCGM 100:2008; International Organization for Standardization, **2008**.
- [156] *Leitfaden Zur Angabe Der Unsicherheit Beim Messen*; DIN V ENV 13005; Deutsches Institut für Normung, **1999**.
- [157] Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Annalen der Physik*, **1927**, *389*, 457–484.
- [158] Haken, H.; Wolf, H.C. *Molekülphysik Und Quantenchemie: Einführung in Die Experimentellen Und Theoretischen Grundlagen*; 5. Auflage.; Springer: Berlin, **2006**.
- [159] Atkins, P.W.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*; 4. Auflage.; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**.
- [160] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; 3. Auflage.; Van Nostrand: New York, **1947**.
- [161] Ebert, V.; Wolfrum, J. Absorption. In: *Optical Measurements: Techniques and Applications*; Springer: Heidelberg, **2000**; pp. 273–312.
- [162] Hartmann, J.-M.; Boulet, C.; Robert, D. *Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications*; 1. Auflage.; Elsevier: Oxford, **2008**.
- [163] Rautian, S.G.; Sobelman, I.I. Collision Effect on the Doppler Broadening of Spectral Line-shape. *Soviet Physics Uspekhi*, **1966**, *90*, 209–236.
- [164] Wehr, R.A. *Dicke-Narrowed Spectral Lines in Carbon Monoxide Buffered by Argon*, **2005**.
- [165] Wehr, R.; Ciuryło, R.; Vitcu, A.; Thibault, F.; Drummond, J.R.; May, A.D. Dicke-Narrowed Spectral Line Shapes of CO in Ar: Experimental Results and a Revised Interpretation. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2006**, *235*, 54–68.

- [166] Tennyson, J.; Bernath, P.F.; Campargue, A.; Császár, A.G.; Daumont, L.; Gamache, R.R.; Hodges, J.T.; Lisak, D.; Naumenko, O.V.; Rothman, L.S.; Tran, H.; Zobov, N.F.; Buldyreva, J.; Boone, C.D.; De, V.M.D.; Gianfrani, L.; Hartmann, J.-M.; McPheat, R.; Weidmann, D.; Murray, J.; Ngo, N.H.; Polyansky, O.L. Recommended Isolated-Line Profile for Representing High-Resolution Spectroscopic Transitions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2014**, *86*, 1931–1943.
- [167] Birnbaum, G. Microwave Pressure Broadening and Its Application to Intermolecular Forces. *Advances in Chemical Physics*, **2007**, *12*, 487–548.
- [168] Hartmann, J.-M.; Taine, J.; Bonamy, J.; Labani, B.; Robert, D. Collisional Broadening of Rotation–vibration Lines for Asymmetric-top Molecules. II. H₂O Diode Laser Measurements in the 400–900 K Range; Calculations in the 300–2000 K Range. *The Journal of Chemical Physics*, **1987**, *86*, 144–156.
- [169] Wagner, G.; Birk, M.; Gamache, R.R.; Hartmann, J.-M. Collisional Parameters of H₂O Lines: Effect of Temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2005**, *92*, 211–230.
- [170] Bouanich, J.P.; Boulet, C.; Predoi-Cross, A.; Sharpe, S.W.; Sams, R.L.; Smith, M.A.H.; Rinsland, C.P.; Benner, D.C.; Devi, V.M. A Multispectrum Analysis of the ν_2 Band of H₁₂C₁₄N: Part II. Theoretical Calculations of Self-Broadening, Self-Induced Shifts, and Their Temperature Dependences. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2005**, *231*, 85–95.
- [171] Berger, J.P.; Saint-Loup, R.; Berger, H.; Bonamy, J.; Robert, D. Measurement of Vibrational Line Profiles in H₂–rare-Gas Mixtures: Determination of the Speed Dependence of the Line Shift. *Phys. Rev. A*, **1994**, *49*, 3396.
- [172] Baldacchini, G.; Buffa, G.; D’Amato, F.; Tarrini, O.; Rosa, M.D.; Pelagalli, F. New Results for the Temperature Dependence of Self-Broadening and Shift in the ν_2 Ammonia Band. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2000**, *67*, 365–374.
- [173] Armstrong, B.H. Spectrum Line Profiles: The Voigt Uncion. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1967**, *7*, 61–88.
- [174] Whiting, E.E. An Empirical Approximation to the Voigt Profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1968**, *8*, 1379–1384.
- [175] Kielkopf, J.F. New Approximation to the Voigt Function with Applications to Spectral-Line Profile Analysis. *Journal of the Optical Society of America*, **1973**, *63*, 987–995.
- [176] Drayson, S.R. Rapid Computation of the Voigt Profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1976**, *16*, 611–614.
- [177] Pierluissi, J.H.; Vanderwood, P.C.; Gomez, R.B. Fast Computational Algorithm for the Voigt Profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1977**, *18*, 555–558.
- [178] Olivero, J.J.; Longbothum, R.L. Empirical Fits to the Voigt Line Width: A Brief Review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1977**, *17*, 233–236.
- [179] Humlíček, J. An Efficient Method for Evaluation of the Complex Probability Function: The Voigt Function and Its Derivatives. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1979**, *21*, 309–313.
- [180] Klim, A. A Comparison of Methods for the Calculation of Voigt Profiles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1981**, *26*, 537–545.
- [181] Puerta, J.; Martin, P. Three and Four Generalized Lorentzian Approximations for the Voigt Line Shape. *Applied Optics*, **1981**, *20*, 3923–3928.
- [182] Martin, P.; Puerta, J. Generalized Lorentzian Approximations for the Voigt Line Shape. *Applied Optics*, **1981**, *20*, 259–263.
- [183] Humlíček, J. Optimized Computation of the Voigt and Complex Probability Functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1982**, *27*, 437–444.

- [184] Puerta, J.; Martin, P. Three and Four Generalized Lorentzian Approximations for the Voigt Line Shape: Errata. *Applied Optics*, **1983**, 22, 19–19.
- [185] Schreier, F. The Voigt and Complex Error Function: A Comparison of Computational Methods. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1992**, 48, 743–762.
- [186] Thompson, W.J. Numerous Neat Algorithms for the Voigt Profile Function. *Computers in Physics*, **1993**, 7, 627–631.
- [187] Wells, R.J. Rapid Approximation to the Voigt/Faddeeva Function and Its Derivatives. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1999**, 62, 29–48.
- [188] Liu, Y.; Lin, J.; Huang, G.; Guo, Y.; Duan, C. Simple Empirical Analytical Approximation to the Voigt Profile. *Journal of the Optical Society of America B*, **2001**, 18, 666–672.
- [189] Luque, J.M.; Calzada, M.D.; Saez, M. A New Procedure for Obtaining the Voigt Function Dependent upon the Complex Error Function. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2005**, 94, 151–161.
- [190] Letchworth, K.L.; Benner, D.C. Rapid and Accurate Calculation of the Voigt Function. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2007**, 107, 173–192.
- [191] Kochanov, V.P. Efficient Approximations of the Voigt and Rautian-Sobelman Profiles. *Atmospheric and Oceanic Optics*, **2011**, 24, 432.
- [192] Dicke, R.H. The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines. *Physical Review*, **1953**, 89, 472.
- [193] Rank, D.H.; Wiggins, T.A. Collision Narrowing of Spectral Lines. H₂ Quadrupole Spectrum. *The Journal of Chemical Physics*, **1963**, 39, 1348–1349.
- [194] Murray, J.R.; Javan, A. Effects of Collisions on Raman Line Profiles of Hydrogen and Deuterium Gas. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1972**, 42, 1–26.
- [195] Schmücker, N.; Trojan, C.; Giesen, T.; Schieder, R.; Yamada, K.M.T.; Winnewisser, G. Pressure Broadening and Shift of Some H₂O Lines in the v₂Band: Revisited. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1997**, 184, 250–256.
- [196] Galatry, L. Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gas Broadening on Spectral Lines. *Physical Review*, **1961**, 122, 1218.
- [197] Nelkin, M.; Ghatak, A. Simple Binary Collision Model for Van Hove's G_s(r,t). *Physical Review*, **1964**, 135, A4.
- [198] Rosasco, G.J.; Jr, W.J.B.; Hurst, W.S.; Looney, J.P.; Smyth, K.C.; May, A.D. Simultaneous Forward-backward Raman Scattering Studies of D₂ Broadened by D₂, He, and Ar. *The Journal of Chemical Physics*, **1991**, 94, 7625–7633.
- [199] Pine, A.S. Collisional Narrowing of HF Fundamental Band Spectral Lines by Neon and Argon. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1980**, 82, 435–448.
- [200] Pine, A.S.; Looney, J.P. N₂ and Air Broadening in the Fundamental Bands of HF and HCl. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1987**, 122, 41–55.
- [201] Pine, A.S. Line Shape Asymmetries in Ar-broadened HF(v=1–0) in the Dicke-narrowing Regime. *The Journal of Chemical Physics*, **1994**, 101, 3444–3452.
- [202] Pine, A.S. Asymmetries and Correlations in Speed-Dependent Dicke-Narrowed Line Shapes of Argon-Broadened HF. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1999**, 62, 397–423.
- [203] Joubert, P.; Bonamy, J.; Robert, D.; Domenech, J.-L.; Bermejo, D. A Partially Correlated Strong Collision Model for Velocity- and State-Changing Collisions. Application to Ar-Broadened HF Rovibrational Line Shape. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1999**, 61, 519–531.

- [204] Mattick, A.T.; Sanchez, A.; Kurnit, N.A.; Javan, A. Velocity Dependence of Collision-broadening Cross Section Observed in an Infrared Transition of NH₃ Gas at Room Temperature. *Applied Physics Letters*, **1973**, 23, 675–678.
- [205] Mattick, A.T.; Kurnit, N.A.; Javan, A. Velocity Dependence of Collision Broadening Cross Sections in NH₃. *Chemical Physics Letters*, **1976**, 38, 176–180.
- [206] Ritter, K.J.; Wilkerson, T.D. High-Resolution Spectroscopy of the Oxygen A Band. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1987**, 121, 1–19.
- [207] Farrow, R.L.; Rahn, L.A.; Sitz, G.O.; Rosasco, G.J. Observation of a Speed-Dependent Collisional Inhomogeneity in H₂ Vibrational Line Profiles. *Physical Review Letters*, **1989**, 63, 746.
- [208] Joubert, P. *Inhomogeneites Dues a La Dependance En Vitesse de La Largeur et Du Deplacement Collisionnels de H₂ et HF. Calculs Ab Initio et Predictions Des Profils Spectraux a Haute Temperature*, Besançon, January **1997**.
- [209] Joubert, P.; Bruet, X.; Bonamy, J.; Robert, D.; Chaussard, F.; Michaut, X.; Saint-Loup, R.; Berger, H. H₂ Vibrational Spectral Signatures in Binary and Ternary Mixtures: Theoretical Model, Simulation and Application to CARS Thermometry in High Pressure Flames. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, **2001**, 2, 989–1000.
- [210] Mizushima, M. Velocity Distribution in Spectral Line Shape. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1967**, 7, 505–515.
- [211] Edmonds, F.N. Line Absorption Coefficient Profiles for Velocity-Dependent Broadening. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1968**, 8, 1447–1453.
- [212] Mizushima, M. Velocity Distribution Effect in Pressure Broadened Spectral Lines. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1971**, 11, 471–475.
- [213] Berman, P.R. Speed-Dependent Collisional Width and Shift Parameters in Spectral Profiles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1972**, 12, 1331–1342.
- [214] Pickett, H.M. Effects of Velocity Averaging on the Shapes of Absorption Lines. *The Journal of Chemical Physics*, **1980**, 73, 6090–6094.
- [215] Robert, D.; Thuét, J.M.; Bonamy, J.; Temkin, S. Effect of Speed-Changing Collisions on Spectral Line Shape. *Physical Review A*, **1993**, 47, R771.
- [216] Lance, B.; Blanquet, G.; Walrand, J.; Bouanich, J.-P. On the Speed-Dependent Hard Collision Lineshape Models: Application to C₂H₂ Perturbed by Xe. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1997**, 185, 262–271.
- [217] Pine, A.S.; Ciurylo, R. Multispectrum Fits of Ar-Broadened HF with a Generalized Asymmetric Lineshape: Effects of Correlation, Hardness, Speed Dependence, and Collision Duration. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2001**, 208, 180–187.
- [218] Ward, J.; Cooper, J.; Smith, E.W. Correlation Effects in the Theory of Combined Doppler and Pressure Broadening - I. Classical Theory. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1974**, 14, 555–590.
- [219] Rohart, F.; Mäder, H.; Nicolaisen, H.-W. Speed Dependence of Rotational Relaxation Induced by Foreign Gas Collisions: Studies on CH₃F by Millimeter Wave Coherent Transients. *The Journal of Chemical Physics*, **1994**, 101, 6475–6486.
- [220] Rohart, F.; Ellendt, A.; Kaghat, F.; Mäder, H. Self and Polar Foreign Gas Line Broadening and Frequency Shifting of CH₃F: Effect of the Speed Dependence Observed by Millimeter-Wave Coherent Transients. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1997**, 185, 222–233.
- [221] Priem, D.; Rohart, F.; Colmont, J.-M.; Wlodarczak, G.; Bouanich, J.-P. Lineshape Study of the J=3←2 Rotational Transition of CO Perturbed by N₂ and O₂. *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 517–518, 435–454.

- [222] Shapiro, D.A.; Ciurylo, R.; Jaworski, R.; May, A.D. Modeling the Spectral Line Shapes with Speed-Dependent Broadening and Dicke Narrowing. *Canadian Journal of Physics*, **2001**.
- [223] Ciurylo, R.; Jaworski, R.; Jurkowski, J.; Pine, A.S.; Szudy, J. Spectral Line Shapes Modeled by a Quadratic Speed-Dependent Galatry Profile. *Phys. Rev. A*, **2001**, 63, 32507.
- [224] Ngo, N.H.; Lisak, D.; Tran, H.; Hartmann, J.-M. An Isolated Line-Shape Model to Go beyond the Voigt Profile in Spectroscopic Databases and Radiative Transfer Codes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2013**, 129, 89–100.
- [225] Ngo, N.H.; Lisak, D.; Tran, H.; Hartmann, J.-M. Erratum to “An Isolated Line-Shape Model to Go beyond the Voigt Profile in Spectroscopic Databases and Radiative Transfer codes” [J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 129 (2013) 89–100]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2014**, 134, 105–105.
- [226] Levy, A.; Lacome, N.; Chackerian Jr, C. Collisional Line Mixing. In: *Spectroscopy of the earth's Atmosphere and interstellar Medium*; Academic Press: New York, **1992**; pp. 261–337.
- [227] Rosenkranz, P. Shape of the 5 Mm Oxygen Band in the Atmosphere. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **1975**, 23, 498–506.
- [228] Rodrigues, R.; Jucks, K.W.; Lacome, N.; Blanquet, G.; Walrand, J.; Traub, W.A.; Khalil, B.; Doucen, R.L.; Valentin, A.; Camy-Peyret, C.; Bonamy, L.; Hartmann, J.-M. Model, Software, and Database for Computation of Line-Mixing Effects in Infrared Q Branches of Atmospheric CO₂ - I. Symmetric Isotopomers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1999**, 61, 153–184.
- [229] Lisak, D.; Rusciano, G.; Sasso, A. An Accurate Comparison of Lineshape Models on H₂O Lines in the Spectral Region around 3 Mm. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2004**, 227, 162–171.
- [230] Loos, J.; Birk, M.; Wagner, G. Pressure Broadening, -Shift, Speed Dependence and Line Mixing in the ν_3 Rovibrational Band of N₂O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2015**, 151, 300–309.
- [231] De Vizia, M.D.; Castrillo, A.; Fasci, E.; Amodio, P.; Moretti, L.; Gianfrani, L. Experimental Test of the Quadratic Approximation in the Partially Correlated Speed-Dependent Hard-Collision Profile. *Physical Review A*, **2014**, 90, 22503.
- [232] Benner, D.C.; Rinsland, C.P.; Devi, V.M.; Smith, M.A.H.; Atkins, D. A Multispectrum Non-linear Least Squares Fitting Technique. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1995**, 53, 705–721.
- [233] Wolberg, J. *Data Analysis Using the Method of Least Squares: Extracting the Most Information from Experiments*; Springer: Berlin, **2006**.
- [234] Griffiths, P.R.; de Haseth, J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; 1. Auflage.; John Wiley & Sons: New York, **1986**.
- [235] Cooley, J.W.; Tukey, J.W.T. An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series. *Mathematics of Computation*, **1965**, 19, 297–301.
- [236] EUMETRISPEC: Spectral reference data for atmospheric monitoring. <http://www.eumetrispec.org/emrp/eumetrispec.html> (Accessed Oct 25, **2016**).
- [237] IFS 125HR. <https://www.bruker.com/de/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-research-spectrometers/ifs-125hr/overview.html> (Accessed Nov 10, **2016**).
- [238] Hase, F. Improved Instrumental Line Shape Monitoring for the Ground-Based, High-Resolution FTIR Spectrometers of the Network for the Detection of Atmospheric Composition Change. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2012**, 5, 603–610.
- [239] Hase, F.; Drouin, B.J.; Roehl, C.M.; Toon, G.C.; Wennberg, P.O.; Wunch, D.; Blumenstock, T.; Desmet, F.; Feist, D.G.; Heikkinen, P.; De Maziere, M.; Rettinger, M.; Robinson, J.;

- Schneider, M.; Sherlock, V.; Sussmann, R.; Te, Y.; Warneke, T.; Weinzierl, C. Calibration of Sealed HCl Cells Used for TCCON Instrumental Line Shape Monitoring. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2013**, 6, 3527–3537.
- [240] OPUS Spektroskopiesoftware. <https://www.bruker.com/de/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/opus-spectroscopy-software.html> (Accessed Nov 10, **2016**).
- [241] *IFS 125HR*; User Manual 1st edition; Bruker Optik, **2006**.
- [242] Brunzendorf, J.; Serdyukov, A.; Werhahn, O.; Werwein, V.; Rausch, A.; Ebert, V. *Towards SI-Traceable Reference Line-by-Line Spectral Data Using a Modified Bruker IFS125HR Spectrometer* In: Proceedings of the Herbsttagung der Astronomischen Gesellschaft; Hamburg, **2012**.
- [243] Serdyukov, A.; Rausch, A.; Werwein, V.; Brunzendorf, J.; Werhahn, O.; Ebert, V. *Custom-Designed Optical Measurement Cell for Temperature-Dependent FTIR Measurements of Spectral Line Data* In: Proceedings of the Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft; Berlin, **2014**.
- [244] *Tiefkälte-Umwälzthermostate F81-HL, FP89-HL, F95-SL, FW95-SL*; Bedienungsanleitung; Julabo Labortechnik, **2011**.
- [245] White, J.U. Long Optical Paths of Large Aperture. *Journal of the Optical Society of America*, **1942**, 32, 285–288.
- [246] *Kälte-Umwälzthermostate F25-HE, F32-HE, F34-HE, FP40-HE, FP50-HE, FPW50-HE*; Bedienungsanleitung; Julabo Labortechnik, **2014**.
- [247] *MKS Baratron Typ 627D Absolutdruckaufnehmer*; Bedienungsanleitung; MKS Instruments, **2009**.
- [248] *MKS Baratron Type 626B, 627D, 628D*; User Manual; MKS Instruments, **2010**.
- [249] MKS Instruments. Thermal Transpiration 627 and 628: Accuracy of Temperature Control, **2012**.
- [250] *Kalibrierschein*; PTB 33159/13; Physikalisch-Technische Bundesanstalt, **2013**.
- [251] *Kalibrierschein*; PTB 30165/14; Physikalisch-Technische Bundesanstalt, **2014**.
- [252] *Kalibrierschein*; PTB 30209/15; Physikalisch-Technische Bundesanstalt, **2015**.
- [253] *Kalibrierschein*; 75068 PTB 13; Physikalisch-Technische Bundesanstalt, **2013**.
- [254] *Kalibrierschein*; 75084 PTB 14; Physikalisch-Technische Bundesanstalt, **2014**.
- [255] *Kalibrierung von Druckmessgeräten*; DAkkS-DKD-R 6-1; Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS), **2010**.
- [256] *Kalibrierung von Druckmessgeräten*; DKD-R 6-1; Deutscher Kalibrierdienst (DKD), **2014**.
- [257] *Kalibrierung von Widerstandsthermometern*; DAkkS-DKD-R 5-1; Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS), **2010**.
- [258] *Industrielle Platin-Widerstandsthermometer Und Platin-Temperatursensoren (IEC 60751:2008) - Deutsche Fassung EN 60751:2008*; DIN EN 60751; Deutsches Institut für Normung, **2009**.
- [259] International Temperature Scale of 1990. <http://www.its-90.com/>.
- [260] *True Temperature Indicator TTI - 22*; Datenblatt; Isotech.
- [261] *milliK*; User Maintenance Manual/Handbook; Isotech, **2005**.
- [262] *Certificat D'Etalonnage*; N° P111871 / 101; Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), **2013**.

- [263] Lisak, D.; Hodges, J.T. Low-Uncertainty H₂O Line Intensities for the 930-Nm Region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2008**, 249, 6–13.
- [264] Kochanov, V.P. On Systematic Errors in Spectral Line Parameters Retrieved with the Voigt Line Profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2012**, 113, 1635–1641.
- [265] Ngo, N.H.; Ibrahim, N.; Landsheere, X.; Tran, H.; Chelin, P.; Schwell, M.; Hartmann, J.-M. Intensities and Shapes of H₂O Lines in the near-Infrared by Tunable Diode Laser Spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2012**, 113, 870–877.
- [266] Lepère, M.; Henry, A.; Valentin, A.; Camy-Peyret, C. Diode-Laser Spectroscopy: Line Profiles of H₂O in the Region of 1.39 Mm. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2001**, 208, 25–31.
- [267] *Kalibrierung von Messmitteln Für Vakuum: Elektrische Membran-Vakuummeter*; DAkkS-DKD-R 6-2 Teil 3; Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS), **2010**.
- [268] Liang, S.C. Some Measurements of Thermal Transpiration. *Journal of Applied Physics*, **1951**, 22, 148–153.
- [269] Liang, S.C. Low Vapor Pressure Measurement and Thermal Transpiration. *The Journal of Physical Chemistry*, **1952**, 56, 660–662.
- [270] Liang, S.C. On the Calculation of Thermal Transpiration. *The Journal of Physical Chemistry*, **1953**, 57, 910–911.
- [271] Takaishi, T.; Sensui, Y. Thermal Transpiration Effect of Hydrogen, Rare Gases and Methane. *Transactions of the Faraday Society*, **1963**, 59, 2503–2514.
- [272] Setina, J. New Approach to Corrections for Thermal Transpiration Effects in Capacitance Diaphragm Gauges. *Metrologia*, **1999**, 36, 623.
- [273] Jousten, K. *Wutz Handbuch Der Vakuumtechnik*; 8. Auflage.; Vieweg: Wiesbaden, **2004**.
- [274] Mohr, P.J.; Taylor, B.N.; Newell, D.B. *The 2010 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*; Web Version 6.0; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, **2010**.
- [275] Wieser, M.E.; Coplen, T.B. Atomic Weights of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2010**, 83, 359–396.
- [276] *Chemistry Webbook*; Fluid Properties; Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology (NIST), **2012**.
- [277] Hurly, J.J. Viscosity and Speed of Sound of Gaseous Nitrous Oxide and Nitrogen Trifluoride Measured with a Greenspan Viscometer. *International Journal of Thermophysics*, **2004**, 25, 625–641.
- [278] Mertz, L. Auxiliary Computation for Fourier Spectrometry. *Infrared Physics*, **1967**, 7, 17–23.
- [279] Birk, M.; Hausmann, D.; Wagner, G.; Johns, J.W. Determination of Line Strengths by Fourier-Transform Spectroscopy. *Applied Optics*, **1996**, 35, 2971–2985.
- [280] Birk, M.; Wagner, G. Temperature-Dependent Air Broadening of Water in the 1250–1750 Cm⁻¹ Range. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2012**, 113, 889–928.
- [281] Wojdyr, M. Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program. *Journal of Applied Crystallography*, **2010**, 43, 1126–1128.
- [282] Wojdyr, M. <https://github.com/wojdyr/fityk/wiki/NIST-certified-data>.
- [283] Levenberg, K. A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, **1944**, 2, 164–168.

- [284] Marquardt, D.W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **1963**, *11*, 431–441.
- [285] *Fityk Manual*; Handbuch Release 1.2.9; **2014**.
- [286] Audi, G.; Wapstra, A.H.; Thibault, C. The Ame2003 Atomic Mass Evaluation: (II). Tables, Graphs and References. *Nuclear Physics A*, **2003**, *729*, 337–676.
- [287] Claveau, C.; Henry, A.; Hurtmans, D.; Valentin, A. Narrowing and Broadening Parameters of H₂O Lines Perturbed by He, Ne, Ar, Kr and Nitrogen in the Spectral Range 1850–2140 Cm⁻¹. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2001**, *68*, 273–298.
- [288] Tran, H.; Bermejo, D.; Domenech, J.-L.; Joubert, P.; Gamache, R.R.; Hartmann, J.-M. Collisional Parameters of H₂O Lines: Velocity Effects on the Line-Shape. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2007**, *108*, 126–145.
- [289] Hodges, J.T.; Lisak, D.; Lavrentieva, N.; Bykov, A.; Sinitsa, L.; Tennyson, J.; Barber, R.J.; Tolchenov, R.N. Comparison between Theoretical Calculations and High-Resolution Measurements of Pressure Broadening for near-Infrared Water Spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2008**, *249*, 86–94.
- [290] De Vizia, M.D.; Rohart, F.; Castrillo, A.; Fasci, E.; Moretti, L.; Gianfrani, L. Speed-Dependent Effects in the near-Infrared Spectrum of Self-Colliding H₂18O. *Physical Review A*, **2011**, *83*, 52506.
- [291] Birk, M.; Wagner, G. Voigt Profile Introduces Optical Depth Dependent Systematic Errors – Detected in High Resolution Laboratory Spectra of Water. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2016**, *170*, 159–168.
- [292] Nielsen, L. Evaluation of Measurements by the Method of Least Squares. In: *Algorithms for Approximation IV*; University of Huddersfield: Huddersfield, **2002**; p. 170-186.
- [293] Hase, F.; Blumenstock, T.; Paton-Walsh, C. Analysis of the Instrumental Line Shape of High-Resolution Fourier Transform IR Spectrometers with Gas Cell Measurements and New Retrieval Software. *Applied Optics*, **1999**, *38*, 3417–3422.
- [294] Bernardo, C.; Griffith, D.W.T. Fourier Transform Spectrometer Instrument Lineshape (ILS) Retrieval by Fourier Deconvolution. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2005**, *95*, 141–150.
- [295] Margolis, J.S. Intensity and Half Width Measurements of the (00²-00⁰) Band of N₂O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1972**, *12*, 751–757.
- [296] Wensink, W.A.; Noorman, C.; Dijkerman, H.A. Self-Broadening and Self-Shifting of Some Rotational Transitions of CF₃H and N₂O. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **1979**, *12*, 1687.
- [297] Tran, H.; Ngo, N.H.; Hartmann, J.-M. Efficient Computation of Some Speed-Dependent Isolated Line Profiles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2013**, *129*, 199–203.
- [298] Tran, H.; Ngo, N.H.; Hartmann, J.-M. Erratum to “Efficient Computation of Some Speed-Dependent Isolated Line Profiles” [J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 129 (2013) 199–203]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2014**, *134*, 104.
- [299] Dymond, J.H.; Wilhoit, R.C.; Wong, K.C.; Frenkel, M.; Marsh, K.N. Virial Coefficients of Pure Gases. In: *Landolt-Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*; Volume 21; Springer: Berlin, **2002**; Vol. Group IV-Physical Chemistry.
- [300] GESTIS-Stoffdatenbank. [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/004230.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0%20abgerufen%20am%2023.05.2013](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/004230.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0%20abgerufen%20am%2023.05.2013).

- [301] Mohr, P.J.; Newell, D.B.; Taylor, B.N. *The 2014 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*; Web Version 7.0; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, **2014**.
- [302] Gamache, R.R.; Kennedy, S.; Hawkins, R.; Rothman, L.S. Total Internal Partition Sums for Molecules in the Terrestrial Atmosphere. *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 517–518, 407–425.
- [303] Gamache, R.R.; Hawkins, R.L.; Rothman, L.S. Total Internal Partition Sums in the Temperature Range 70–3000 K: Atmospheric Linear Molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1990**, 142, 205–219.
- [304] Daumont, L.; Auwera, J.V.; Teffo, J.-L.; Perevalov, V.I.; Tashkun, S.A. Line Intensity Measurements in $^{14}\text{N}^{216}\text{O}$ and Their Treatment Using the Effective Dipole Moment Approach: I. The 4300- to 5200- cm^{-1} Region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2001**, 208, 281–291.
- [305] Pollock, C.R.; Petersen, F.R.; Jennings, D.A.; Wells, J.S.; Maki, A.G. Absolute Frequency Measurements of the 2-0 Band of CO at 2.3 Mm; Calibration Standard Frequencies from High Resolution Color Center Laser Spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1983**, 99, 357–368.
- [306] Toth, R.A. Line-Frequency Measurements and Analysis of N_2O between 900 and 4700 cm^{-1} . *Applied Optics*, **1991**, 30, 5289–5315.
- [307] Brown, L.R.; Toth, R.A. Comparison of the Frequencies of NH_3 , CO_2 , H_2O , N_2O , CO, and CH_4 as Infrared Calibration Standards. *Journal of the Optical Society of America B*, **1985**, 2, 842–856.
- [308] *Stabilisierter He-Ne-Laser Serie SL 04*; Datenblatt; SIOS Meßtechnik GmbH, **2013**.
- [309] Buchholz, B. *Entwicklung, Primärvalidierung Und Feldeinsatz Neuartiger, Kalibrierungsfreier Laser-Hygrometer Für Forschungsflugzeuge*, Technische Universität Darmstadt: Darmstadt, **2014**.
- [310] Kühnreich, B. *Isotopenaufgelöste in-Situ Untersuchung Der Wasserfraktionierung in Wolken*, Technische Universität Darmstadt: Darmstadt, **2015**.
- [311] Witzel, O. *In-Situ-Laserabsorptionsspektroskopie Zur Ms-Schnellen Bestimmung von Spezieskonzentrationen Und Temperaturen in Verbrennungsmotoren*, Technische Universität Darmstadt: Darmstadt, **2014**.
- [312] Ortwein, P. *In Situ Laserspektroskopie Für Vergasungs- Und Verbrennungsprozesse: Direkte Bestimmung Absoluter Gaskonzentrationen Und Neuer Spektralparameter*, Universität Heidelberg: Heidelberg, **2011**.
- [313] Castrillo, A.; Casa, G.; Merlone, A.; Galzerano, G.; Laporta, P.; Gianfrani, L. On the Determination of the Boltzmann Constant by Means of Precision Molecular Spectroscopy in the near-Infrared. *Comptes Rendus Physique*, **2009**, 10, 894–906.
- [314] Moretti, L.; Castrillo, A.; Fasci, E.; Vizia, M.D.D.; Casa, G.; Galzerano, G.; Merlone, A.; Laporta, P.; Gianfrani, L. Determination of the Boltzmann Constant by Means of Precision Measurements of H_2^{18}O Line Shapes at 1.39 Mm. *Physical Review Letters*, **2013**, 111, 60803.
- [315] Castrillo, A.; Moretti, L.; Fasci, E.; De Vizia, M.D.; Casa, G.; Gianfrani, L. The Boltzmann Constant from the Shape of a Molecular Spectral Line. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2014**, 300, 131–138.
- [316] Ulenikov, O.N.; Gromova, O.V.; Bekhtereva, E.S.; Berezkin, K.B.; Kashirina, N.V.; Tan, T.L.; Sydow, C.; Maul, C.; Bauerecker, S. Study of Resonance Interactions in Polyatomic Molecules on the Basis of Highly Accurate Experimental Data: Set of Strongly Interacting Bands $\nu_{10}(\text{B1})$, $\nu_7(\text{B2})$, $\nu_4(\text{A2})$, $\nu_8(\text{B2})$, $\nu_3(\text{A1})$ and $\nu_6(\text{B1})$ of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2016**, 180, 14–28.

- [317] Ulenikov, O.N.; Gromova, O.V.; Bekhtereva, E.S.; Fomchenko, A.L.; Zhang, F.; Sydow, C.; Maul, C.; Bauerecker, S. High Resolution Analysis of C₂D₄ in the Region of 600–1150 Cm⁻¹. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2016**, 182, 55–70.
- [318] Ulenikov, O.N.; Gromova, O.V.; Bekhtereva, E.S.; Aslapovskaya, Y.S.; Ziatkova, A.G.; Sydow, C.; Maul, C.; Bauerecker, S. First High Resolution Study of the Interacting $v_8+v_{10}v_8+v_{10}$, $v_6+v_{10}v_6+v_{10}$, v_6+v_7 Bands and Re-Analysis of the v_7+v_8 Band of Trans-d₂-Ethylene. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2016**, 184, 76–88.
- [319] Ulenikov, O.N.; Bekhtereva, E.S.; Gromova, O.V.; Zamotaeva, V.A.; Sklyarova, E.A.; Sydow, C.; Maul, C.; Bauerecker, S. First High Resolution Analysis of the $2v_1$, $2v_3$, and $v_1 + v_3$ Bands of S₁₈O₂. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **2016**, 185, 12–21.
- [320] Ulenikov, O.N.; Gromova, O.V.; Bekhtereva, E.S.; Fomchenko, A.L.; Sydow, C.; Bauerecker, S. First High Resolution Analysis of the $3v_1$ Band of ³⁴S₁₆O₂. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2016**, 319, 50–54.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung die vorliegende Arbeit erst ermöglicht haben.

Im Einzelnen danke ich Herrn Prof. Dr. Volker Ebert für die Möglichkeit ein interessantes wie auch einzigartiges Forschungsthema in seiner Arbeitsgruppe aktiv mitgestalten zu können. Im gleichen Zuge möchte ich mich bei ihm auch für die Betreuung der Doktorarbeit und die damit verbundenen zahlreichen sowie weiterführenden fachlichen und organisatorischen Anregungen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke möchte ich für die Übernahme der Mentorenschaft wie auch für seine Ratschläge und Empfehlungen einen Dank aussprechen.

Außerdem bedanke ich mich bei Herr Prof. Dr. Ulrich Engelhardt für die Bereitschaft als Referent zu fungieren.

Darüber hinaus möchte ich für die gute Zusammenarbeit und das stets kollegiale Miteinander meinen Dank gegenüber den PTB-Arbeitsgruppenkollegen Jens Brunzendorf, Anton Serdyukov und Olav Werhahn, die mich über den ganzen Zeitraum hinweg mit zahlreichen Tipps und Diskussionen unterstützt haben, zum Ausdruck bringen. An dieser Stelle sei ganz speziell Jens für die präzise Justierung des IFS 125HR und Anton für den maßgebenden Beitrag zur Entwicklung der Kupferzelle gedankt.

Besondere Unterstützung erhielt ich auch vom ehemaligen Arbeitsgruppenkollegen Oliver Ott, der mir Hilfestellungen hinsichtlich der Auswertung der Kalibrierdaten gegeben hat. Hierfür auch ein großer Dank an ihn.

Ich danke weiterhin dem Kollegen Gang Li für die Ausführung der Fits mit der LISA-PTB-Software und die Bestimmung der ILS mithilfe der LINEFIT-Software sowie der ehemaligen Kollegin Anne Rausch für die gemeinsame Projektarbeit und einige fachliche Diskussionen.

Mein Dank geht auch an Michael Schneider für die durchgeführten Schweißarbeiten, Jörg Hellbach und Sören Kallweit sowie an die zentrale PTB-Werkstatt für die zahlreichen Werkstattarbeiten und Peter Mackrodt für Tipps hinsichtlich der Konstruktion des Gashandling-Systems. In diesem Zusammenhang sage ich auch danke an das PTB-Fachlaboratorium für Druck und an das PTB-Fachlaboratorium für Vakuummetrologie für die Kalibrierungen der Drucksensoren ebenso wie an Marcus Heider für die Durchführung der Vergleichsmessung mit dem PT100-Gassensor und an das LNE für die Kalibrierung der PT100-White-Zellen-Sensoren. Ferner sei dem DFM für die Bereitstellung der GLR-Software und dem VSL für die metrologische Charakterisierung des Standard-Luft-Gemisches gedankt.

Die angenehme Atmosphäre in unserer Arbeitsgruppe und die jederzeit vorhandene Hilfsbereitschaft hat mir viel Freude bereitet, wofür ich mich auch bei den restlichen aktuellen und ehemaligen Kollegen Silke Dohlien, Andrea Pogany, Javis Nwaboh, Pascal Ortwein, Oliver Witzel, Alexander Klein, Bernhard Buchholz, Norbert Böse, Alexandra Lüttschwager, Nils Lüttschwager, Alexandra Herrmann, Anna-Lena Göring, Carolyn Eckerleben, Zhechao Qu und Yin Guo bedanken möchte. Danke außerdem an Jens Brunzendorf und Alexandra Herrmann für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein allergrößter und besonders herzlicher Dank gilt meiner gesamten Familie. Ich danke meiner Frau Viktoria für die allseitige – auch beim Korrekturlesen dieser Arbeit – liebevolle Unterstützung und meinem kleinen Sohn Niko für sein strahlendes Lächeln, das einen alles Drumherum vergessen lässt. Meine tiefste Verbundenheit gilt genauso meinen Eltern Alexander und Valentina, meinem Bruder Alex und seiner Familie sowie meinen Großeltern. Auf euren Rückhalt und allseitige Unterstützung konnte ich mich seit meiner Kindheit jederzeit verlassen.